D. J. W.

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR
A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. A. PANETH - Mainz
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS
E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF
M. K. ZACHERL - Wien

1958
FÜNFTES HEFT
MIT 64 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 14. JULI 1958

FOR REFERENCE ONLY
BTH
RESEARCH
LABORATORY
RUGBY
LIBRARY

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1958

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1958 wird ein Band von etwa 800 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 660.—, DM 110.—, sfr. 113.—, $ 26.—, £9/7/- erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:

Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1958 **Inhaltsverzeichnis** 5. Heft

Seite

Bock, R., und **S. Gorbach.** Die Bestimmung von Vanadiumspuren 593

Manns O., und **S. Pfeifer.** Nachweis und quantitative Erfassung cyklischer Aldehyde mit 4-Aminoantipyrin 630

Czerepko, K. Der papierchromatographische Nachweis von ε-Caprolactam neben ε-Aminocapronsäure 638

Korkisch, J., und **A. Farag.** Über das Verhalten der Vanadium-, Molybdän- und Wolframascorbinatkomplexe am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 646

Korkisch, J., und **A. Farag.** Photometrische Bestimmung von Titan und dessen Trennung von Eisen, Chrom, Nickel und anderen Elementen mittels des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite I. R. A.-400 659

Fuchs, E., Identifizierung von Objektverunreinigungen mit Feinbereichsbeugung 674

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Analytisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst A.G., Frankfurt/M.-Höchst

Die Bestimmung von Vanadiumspuren

Von

Rudolf Bock und **Siegbert Gorbach**

Mit 19 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Dezember 1957)

Die große Bedeutung, die die sichere Ermittlung von Vanadiumspuren hat, veranlaßte die vorliegende analytische Untersuchung. Dabei wurde die Genauigkeit mehrerer Bestimmungsverfahren nachgeprüft und mit der zuverlässigen und empfindlichen polarographischen Methode das Verhalten dieses Elementes bei verschiedenen Aufschlüssen und Trennungsverfahren untersucht.

Verhalten kleiner Vanadiummengen bei Aufschlüssen

1. Aufschlußmethoden für anorganische Substanzen

Eine wichtige Fehlerquelle bei Aufschlüssen ist die Flüchtigkeit verschiedener Vanadiumverbindungen[1–4]. Wie die Versuche der Tabelle 1 zeigen, treten jedoch beim Lösen in bzw. beim Abrauchen mit den gewöhnlichen Säuren (Versuche 1 bis 7) keine merklichen Vanadiumverluste auf (abgesehen von den in der Spurenanalyse unerheblichen Fehlern durch Versprühen infolge von Gasentwicklung[5]). Nur beim Erhitzen von Natriumvanadat in einem Porzellantiegel (Versuch 2) war — vermutlich durch Einbrennen in die Tiegelwand — ein geringer, gerade an der Grenze der analytischen Bestimmbarkeit liegender Fehlbetrag entstanden. Auch beim Abrauchen mit NH_4F und NH_4J ist Vanadium nicht flüchtig, mit NH_4Cl und NH_4Br dagegen ließ es sich quantitativ abrauchen (Versuche 8 bis 11). Teilverluste entstanden auch beim Versuch 12. Die Verflüchtigung läßt sich durch Reduktion mit einem größeren Überschuß an Kohle verhindern, doch dürfte diese Methode nicht sehr zuverlässig sein (Versuche 13 bis 15). In allen anderen Fällen wurden keine Verluste beobachtet (Versuche 16 bis 22).

Tabelle 1. Verhalten von 50 μg Vanadium (als Natriumvanadat) bei verschiedenen Lösungs- und Aufschlußmethoden

Nr.	Verfahren	% Verlust*
1	Erhitzen auf 600 bis 800° C, Pt-Tiegel, 5 Minuten	0
2	„ „ 800° C, Porzellantiegel, 15 Minuten	5
3	„ mit 3 g H_2SO_4 + 1 g HNO_3 bis zum Rauchen; Glasschale	0
4	Abrauchen mit 2 g H_2SO_4	0
5	„ „ 0,5 g H_2SO_4 + 4 g HF	0
6	„ „ 0,5 g $HClO_4$ + 4 g HF	0
7	„ „ 3 g H_2SO_4 + 3 g $HClO_4$	0
8	„ „ 0,5 g NH_4F	0
9	„ „ 0,5 g NH_4Cl	100
10	„ „ 0,5 g NH_4Br	100
11	„ „ 0,5 g NH_4J	0
12	Schmelzen „ 0,5 g $K_2S_2O_7$ + 0,5 g NaCl, 700 bis 800° C	50
13	Abrauchen „ 0,5 g NH_4Cl + 1,5 g Zucker	0
14	„ „ 0,5 g NH_4Cl + 0,5 g Zucker	10
15	Schmelzen „ 0,5 g $K_2S_2O_7$ + 0,5 g NH_4Cl + 0,3 g Zuckerkohle	20
16	Abrauchen „ 3 g H_2SO_4 + 0,5 g NH_4Cl	0
17	„ „ 3 g H_2SO_4 + 0,5 g NaCl	0
18	Erhitzen „ 0,5 g NaCl, 700° C, 3 bis 4 Minuten	0
19	Schmelzen „ 0,2 g Na_2CO_3, 900° C, 3 Minuten	0
20	„ „ 0,5 g $K_2S_2O_7$, 700 bis 800° C, 3 bis 4 Minuten	0
21	Schmelzen „ 0,5 g Na_2CO_3 + 0,2 g NaCl	0
22	„ „ 0,3 g $K_2S_2O_7$ + 0,2 g NaJ	0

* Innerhalb der analytischen Fehlergrenze von zirka $\pm$ 2 μg V.

2. Aufschlußmethoden für organische Substanzen

a) Trockene Veraschung durch Glühen an der Luft oder im Sauerstoffstrom

Bei der trockenen Veraschung wurden Verluste von 5 bis 7% des Aschegewichtes durch mechanisches Mitreißen der feinverteilten Rückstände mit den verhältnismäßig großen Gasmengen beobachtet[6]. Der Aufschluß von Erdölen nach dieser Methode bietet als weitere Fehlerquelle die Gefahr des Verspratzens infolge des Wassergehaltes der Öle[7], und schließlich kann das Vanadium als organische Verbindung (z. B. Porphyrin-Körper[8]) flüchtig sein.

Wegen dieser verschiedenen Fehlerquellen ist die trockene Veraschung im allgemeinen nicht zu empfehlen. Nur zum Aufschluß von Graphit ist dieses Verfahren das geeignetste. 2 bis 4 g Graphit konnten in einem 10 cm langen Pt-Schiffchen mit Sauerstoff langsam verbrannt werden, ohne daß Vanadium in eine zur Sicherheit angeschlossene Vorlage gelangte.

b) „Halbnasse" Veraschung

Bei der sogenannten „halbnassen" Veraschung wird die organische Substanz zuerst mit heißer konz. Schwefelsäure verkohlt und dann an der Luft bei etwa 500 bis 600° C völlig verascht.

Nach eigenen Erfahrungen ist diese Methode zur Zerstörung von Diesel- und Heizölen nicht zu empfehlen, da oft plötzliches Überschäumen des Aufschlußgutes eintritt. Außerdem ergaben sich bei der Analyse derartiger Öle mit 0,0010% V mehrfach Unterwerte von etwa 10% gegenüber nasser Zerstörung der gleichen Substanzen.

c) Nasse Zerstörung organischer Stoffe

Normalerweise führt der übliche Aufschluß mit Schwefelsäure-Salpetersäure (möglichst 99%ig) im Kjeldahlkolben zum Ziel. In keinem Falle wurden hierbei Vanadiumverluste beobachtet.

Schwer aufschließbare Stoffe, z. B. Fette, Ruß u. a. können schneller mit $H_2SO_4 + HNO_3 + HClO_4$ nach *Kahane*[9] zerstört werden (Arbeitsvorschrift S. 618). Auch hierbei geht kein Vanadium verloren.

Trennungsmethoden

1. Allgemeines

Bei allen Verfahren zur Abtrennung geringer Vanadiummengen von anderen Elementen ist die Bildung von Polyvanadiumsäuren in saurer Lösung zu beachten. Diese stören vielfach die Trennungsreaktionen. Sie bilden sich zwischen p_H 2,5 und 5 und bei Vanadiumkonzentrationen über zirka 10 µg/ml schnell. In alkalischer Lösung werden sie wieder aufgespalten, doch ist in der Kälte die Zersetzungsgeschwindigkeit so gering, daß sie nach Alkalizugabe noch stundenlang nachweisbar sind; erst durch Erhitzen auf 90 bis 100° C können sie in wenigen Minuten völlig in die monomere Form umgewandelt werden. In saurer Lösung ist die Umwandlung der Polysäuren in Vanadiumkomplexe größerer Festigkeit, z. B. den Hydroxychinolinkomplex, möglich; aber auch hier sind bei Raumtemperatur die Umwandlungsgeschwindigkeiten gering. Man beschleunigt die Reaktion entweder durch Erwärmen oder zerstört die Polysäuren zunächst in alkalischer Lösung in der Hitze, gibt den betreffenden Komplexbildner zu und säuert erst dann die Lösung an. Unter diesen Bedingungen pflegt sich der organische Vanadiumkomplex vollständig zu bilden.

2. Verteilung zwischen wäßrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln

a) 8-Hydroxychinolinverbindung des Vanadium(V)

Montequi und *Gallego*[10] haben als erste die Oxinverbindung des fünfwertigen Vanadiums aus wäßriger Lösung mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt;

später wurde diese Reaktion verschiedentlich zum Anreichern von Vanadiumspuren verwendet[11–19]. Als günstigste Säurekonzentration wird p_H 4 bzw. 4,2 angegeben[14–16].

Mangels genauerer Angaben wurde die Verteilung des Oxinkomplexes zwischen wäßrigen Lösungen und Chloroform bzw. Methyl-isobutylketon in Abhängigkeit von der Säurekonzentration der wäßrigen Lösungen untersucht.

In einen Schütteltrichter wurden 35 ml wäßrige Natriumvanadatlösung mit 50 μg V, 10 ml Pufferlösung (Glykokoll-, Hydrogenphthalat- oder Borat-Puffer[20] je nach gewünschtem p_H-Wert) und 5 ml Oxinlösung (0,5% in H_2O unter Zusatz von wenig Essigsäure gelöst) gefüllt. Nach Zugabe von 5 ml $CHCl_3$

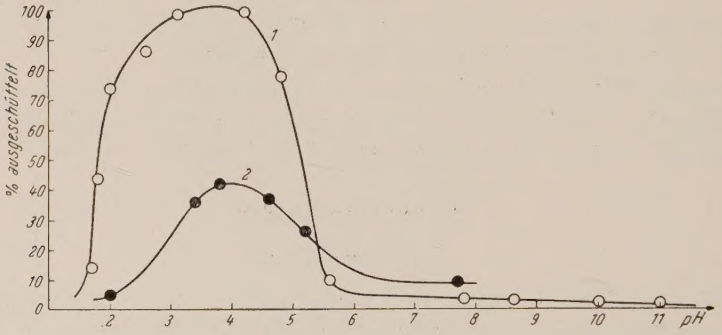


Abb. 1. Verteilung von 50 μg V als Vanadium(V)-hydroxychinolinverbindung zwischen Wasser (50 ml) und Chloroform (5 ml) (Kurve *1*) bzw. Methyl-isobutylketon (10 ml) (Kurve *2*)

ließ man das Gemisch eine Minute stehen und schüttelte dann eine Minute lang kräftig durch. Die Phasen wurden durch vorsichtiges Umschwenken möglichst vollständig getrennt und jede für sich abgelassen. Die nichtwäßrige Schicht wurde in einem Platinschälchen eingedampft; dann zerstörte man die organische Substanz durch Sodaschmelze und bestimmte das Vanadium polarographisch (s. unten). Die p_H-Messung erfolgte in der wäßrigen Phase *nach* der Verteilung. Entsprechende Versuche wurden mit Methyl-isobutylketon durchgeführt, von dem man wegen der größeren Löslichkeit in Wasser jedoch 10 ml verwandte.

Nach den Verteilungskurven (Abb. 1) können 50 μg V bei p_H 3 bis 4 schon nach einmaligem Schütteln mit 5 ml $CHCl_3$ aus 50 ml Lösung vollständig entfernt werden. Methyl-isobutylketon ergab im gleichen p_H-Bereich ein Maximum der Verteilungskurve, die prozentual ausgeschüttelten Mengen waren aber trotz größeren Volumens der organischen Schicht wesentlich geringer.

Die Abhängigkeit der Verteilung von der Vanadiumkonzentration ist aus Tabelle 2 zu entnehmen. Die Lösungen wurden mit Phthalatpuffer auf p_H 4 eingestellt, dann gab man Hydroxychinolin zu und schüttelte mit $CHCl_3$ aus; die Oxinmenge wurde konstant gehalten (0,05%), so daß

sich mit steigender Vanadiumkonzentration der nach der Komplexbildung verbleibende Reagensüberschuß verringerte. Diese Arbeitsweise entspricht den Verhältnissen der analytischen Praxis besser als die Einstellung eines konstanten Oxinüberschusses.

Aus Lösungen mit einem verhältnismäßig hohen Gehalt konnte das Vanadium auch durch mehrfaches Schütteln mit frischen $CHCl_3$-Portionen oder durch Erhöhen der Hydroxychinolinkonzentration nicht vollständig ausgeschüttelt werden. Erst nach längerem Stehen der Wasserschicht ging wieder ein Teil in eine erneute $CHCl_3$-Charge. Diese Störung, die vermutlich eine Verzögerung bei der Komplexbildung zur Ursache hat, konnte entweder durch kurzes Erhitzen der sauren, oxin-

Tabelle 2. Verteilung des Vanadium(V)-Hydroxychinolin-Komplexe zwischen wäßrigen Lösungen und Chloroform in Abhängigkeit von der Vanadatkonzentration. Volumenverhältnis wäßrige : organische Phase = 10 : 1; wäßrige Ausgangslösung: p_H 4,0; 500 mg Hydroxychinolin/l

Nr.	µg V/l gegeben	% ausgeschüttelt
1	10	100
2	100	90
3	1000	100
4	10000	60
5	10000*	102
6	10000**	86

* Vor Oxinzugabe Polyvanadiumsäuren in alkalischer Lösung zerstört.

** Fertiger Ansatz bei p_H 4 10 Minuten auf 80 bis 90° C erwärmt.

Tabelle 3. Einfluß von Komplexbildnern und Reduktionsmitteln auf die Verteilung der Vanadiumoxinverbindung; 50 µg Vanadium(V) und 25 mg Hydroxychinolin in 50 ml wäßriger Lösung; p_H 4,0; dreimal mit je 5 ml $CHCl_3$ ausgeschüttelt

Nr.	Zusatz	% V im $CHCl_3$*	Bemerkungen
1	0,5 g NaF	70	—
2	1 g NaF, 0,5 g $Al_2(SO_4)_3$	100	—
3	1 g Essigsäure	100	—
4	0,5 g Na_2HPO_4	100	—
5	3 Tropfen Hydrazinlösung (20%)	90	—
6	0,5 g Weinsäure	40—60	Lösung vor Oxinzugabe erwärmt
7	3 ml SO_2-Lösung (10%)	60	vor Oxinzugabe SO_2 verkocht
8	2 Tropfen H_2O_2-Lösung (30%)	< 5	—
9	0,5 g Äthylendiamintetraessigsäure, Na-Salz	< 5	—
10	0,5 g Zitronensäure	zirka 10	schlecht reproduzierbar, zeitabhängig

* Analytische Fehlergrenze zirka ± 5%.

haltigen wäßrigen Lösung auf zirka 80° C (Tabelle 2, Versuch 6) oder durch Oxinzugabe zur alkalischen Lösung vor der p_H-Einstellung (Tabelle 2, Versuch 7; vgl. auch S. 596) behoben werden. Da etwa anwesende Fremdelemente in alkalischer Lösung häufiger mit Oxin Niederschläge bilden als in schwach saurer, dürfte die erstere Methode meist vorzuziehen sein.

Der Einfluß verschiedener Komplexbildner und Reduktionsmittel auf die Verteilung ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Nach Zusatz von H_2O_2 oder Äthylendiamintetraessigsäure kann die Vanadium-Hydroxychinolin-Verbindung überhaupt nicht, bei Gegenwart von Weinsäure, Zitronen-

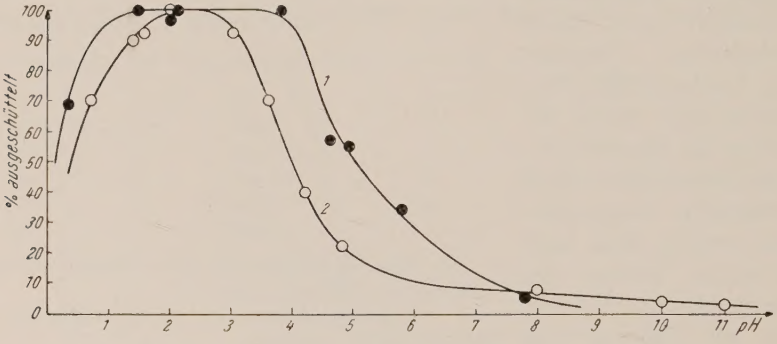


Abb. 2. Verteilung von 50 µg V als Vanadium(V)-kupferronverbindung zwischen Wasser (50 ml und Chloroform (5 ml) (Kurve *2*) bzw. Methyl-isobutylketon (10 ml) (Kurve *1*)

säure, SO_2 oder Hydrazin nur noch teilweise ausgeschüttelt werden. H_2O_2 läßt sich durch alkalisches Verkochen und Zerstören der letzten Reste mit $KMnO_4$ beseitigen. Bis etwa 0,2 g NaF/50 ml beeinflussen die Verteilung nicht, jedoch geht bei Gegenwart größerer NaF-Mengen immer weniger Vanadium in die organische Phase; durch Zusatz von Aluminiumsulfat können auch größere Fluoridmengen unschädlich gemacht werden (Versuch 2). Praktische Bedeutung kommt diesem Verhalten jedoch nicht zu, da ein Al-Überschuß ebenfalls stören würde.

Weiterhin stören Al, Bi, Co, Cu, Fe(III), Ga, In, Mo(VI), Ni, Sc, Sn, Th, Ti(IV) und Y, die bei p_H 4 als Hydroxychinolinverbindungen ausgeschüttelt werden können oder schwerlösliche Oxinatniederschläge bilden[21–25]. Von diesen Elementen kann demnach Vanadium nicht ohne weiteres durch die beschriebene Verteilungsreaktion getrennt werden.

b) Kupferronverbindung des Vanadium(V)

Die Kupferronverbindung des fünfwertigen Vanadiums wurde zuerst von *Bertrand*[26], später auch von anderen[27–29] aus wäßriger Lösung ausgeschüttelt.

Versuche über die Verteilung des V-Kupferron-Komplexes in Abhängigkeit vom p_H-Wert wurden ähnlich wie beim Hydroxychinolin

mit 50 ml H_2O-Phase und 5 ml $CHCl_3$ bzw. 10 ml Methyl-isobutylketon durchgeführt. Die Verteilungskurven (Abb. 2) zeigen für $CHCl_3$ bei p_H 2 bis 2,8, für Methyl-isobutylketon bei p_H 1,5 bis 4 Maxima; zu berücksichtigen ist, daß das Volumenverhältnis beim Keton günstiger war als beim Chloroform. Da über das Ausschütteln von Kupferronverbindungen mit $CHCl_3$ umfangreichere Literaturangaben vorliegen als mit Methyl-isobutylketon, wurden die weiteren Untersuchungen trotz der etwas ungünstigeren Verhältnisse nur mit $CHCl_3$ durchgeführt.

Die Abhängigkeit der Verteilung von der Vanadiumkonzentration (Tabelle 4) ist ähnlich wie bei den Hydroxychinolinversuchen: Bei hoher Konzentration geht das Vanadium nicht mehr vollständig in die organische Schicht. Auch nach fünfmaligem Ausschütteln mit je 5 ml $CHCl_3$ unter wiederholter Reagenszugabe blieben bei Versuch 5 noch zirka 15% der ursprünglichen Menge in der Wasserschicht.

Tabelle 4. Verteilung des Vanadium(V)-Kupferron-Komplexes zwischen wäßrigen Lösungen und Chloroform in Abhängigkeit von der Vanadatkonzentration; Volumenverhältnis wäßrige : organische Phase 10 : 1; wäßrige Ausgangslösung: p_H 2,0; 500 mg Kupferron/l

Nr.	µg V/l gegeben	% ausgeschüttelt*
1	10	80
2	100	92
3	1000	100
4	10000	97
5	100000	58

* Nach einmaligem Ausschütteln; Analysenfehler bei Versuch 1 zirka ± 10%, bei den anderen Versuchen zirka ± 5%.

Tabelle 5. Einfluß von Komplexbildnern und Reduktionsmitteln auf die Verteilung der Vanadium-Kupferron-Verbindung; 50 µg Vanadium(V) und 25 mg Kupferron in 50 ml wäßriger Lösung; p_H 2,0; dreimal mit je 5 ml $CHCl_3$ ausgeschüttelt

Nr.	Zusatz	% V im $CHCl_3$*	Bemerkungen
1	0,5 g NaF	100	—
2	1,0 g Essigsäure	100	—
3	0,5 g Na_2HPO_4	100	—
4	3 Tropfen Hydrazinlösung (20%ig)	100	—
5	2 g Weinsäure	100	—
6	3 ml SO_2-Lösung (10%ig)	100	aufgekocht, SO_2 mit CO_2 ausgetrieben
7	2 Tropfen H_2O_2-Lösung (30%ig)	zirka 15	—
8	0,5 g Äthylendiamintetraessigsäure (Na-Salz)	< 5	—
9	0,5 g Zitronensäure	100	—

* Analytische Fehlergrenze zirka ± 5%.

Versuche über Störungen der Verteilung durch Komplexbildner und Reduktionsmittel sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Die Zusätze sind bis auf Äthylendiamintetraessigsäure und H_2O_2 ohne Einfluß. Die Beobachtung, daß Reduktionsmittel nicht stören, steht in Übereinstimmung mit einer Angabe von *Furman*[27], nach der auch die Vanadium(IV)-Kupferronverbindung ausgeschüttelt werden kann.

Außer Vanadium(V) und Vanadium(IV) lassen sich aus schwach saurer Lösung die Kupferronverbindungen folgender Elemente mit $CHCl_3$ oder sauerstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln ausschütteln[27]: Ce(IV),

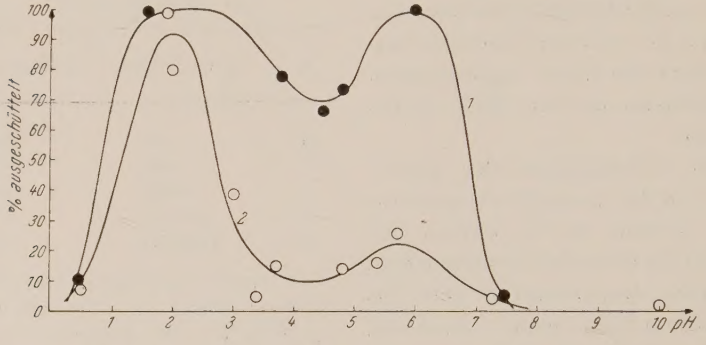


Abb. 3. Verteilung von 50 μg V als Vanadium(V)-diäthyldithiocarbamatverbindung zwischen Wasser (50 ml) und Chloroform (5 ml) (Kurve *2*) bzw. Methyl-isobutylketon (10 ml) (Kurve *1*)

Cu, Fe(III), In, Mo(VI), Nb, Sb(III), Sn(IV), Th, Ti(IV) und U(IV). Diese werden daher bei dieser Anreicherungsmethode des Vanadiums nicht (bzw. nicht ohne Zusatz spezifischer Komplexbildner) abgetrennt.

Beim Eindampfen wäßriger oder organischer Lösungen der Vanadium-Kupferron-Verbindung treten explosionsartige Zersetzungen ein, wenn die Lösung zur Trockne gebracht wird. Man muß daher unter Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure (bei Gegenwart geringer Kupferronmengen genügen 1 bis 2 Tropfen) erhitzen und diese zum Schluß abrauchen. Die letzten Reste an organischer Substanz können dann durch eine Sodaschmelze zerstört werden.

c) Vanadiumkomplexe mit Dithiocarbaminsäuren

Umfassende Untersuchungen über die Fällung von Metallen als Dithiocarbamate finden sich bei *Gleu*[30], ausführliche Berichte über die Verteilung derartiger Komplexe bei *Tschernichow*[31], *Bode*[32,33] und *Stetter*[34]. Die Verteilung des Vanadiumkomplexes wird außerdem von *Erdey*[35], *Scharrer*[36], *Malissa*[37] und *Jones*[38] erwähnt.

Bei Verteilungsversuchen mit Dithiocarbamaten ist die Unbeständigkeit der freien Dithiocarbaminsäuren zu beachten. So ist die Diäthyldithiocarbaminsäure bei p_H 2 bis 3 nur einige Sekunden lang haltbar[39,40],

während sich die Pyrrolidindithiocarbaminsäure etwas langsamer zersetzt[30]. Diese Zersetzlichkeit bedingt beim Ausschütteln von Metallkomplexen aus saurer Lösung folgende Arbeitsweise: Man bringt die wäßrige Phase im Schütteltrichter auf den erforderlichen p_H-Wert, gibt zunächst das organische Lösungsmittel und dann erst das Reagens (letzteres in großem Überschuß über die theoretisch erforderliche Menge) zu und schüttelt sofort kurz (zirka $^1/_2$ bis 1 Minute) durch. Man wiederholt dies ein- bis zweimal, wobei außer der organischen Flüssigkeit jedesmal auch frisches Reagens zugefügt wird.

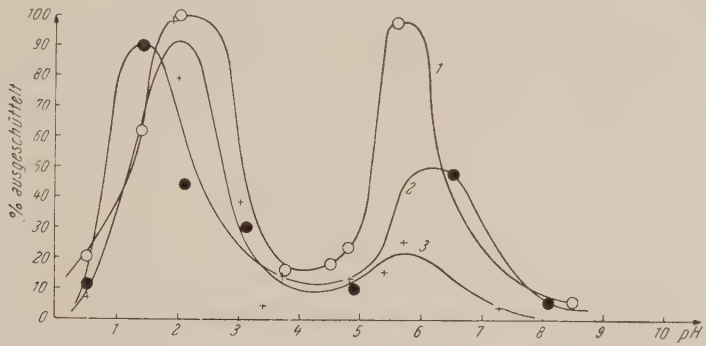


Abb. 4. Verteilung von 50 µg V als Vanadium(V)-pyrrolidindithiocarbamatverbindung (Kurve *1*), Vanadium(V)-diäthylammoniumdiäthyldithiocarbamatverbindung (Kurve *2*) und Vanadium(V)-diäthyldithiocarbamatverbindung (Kurve *3*) zwischen Wasser (50 ml) und Chloroform (5 ml)

Eigene Versuche ergaben die p_H-Abhängigkeit der Vanadiumverteilung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat, Pyrrolidindithiocarbamat und Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbamat, das in saurer Lösung dem Na-Salz vorzuziehen sein soll[41,42]. Man gab zu 45 ml der gepufferten wäßrigen Lösung im Schütteltrichter 5 ml Chloroform bzw. 10 ml Methylisobutylketon und 5 ml Reagenslösung (0,5% in H_2O); dann wurde sofort 1 Minute lang kräftig durchgeschüttelt. Die Reproduzierbarkeit der Versuche war — zweifellos wegen der Zersetzlichkeit der Dithiocarbamate — nicht sehr gut.

Bei jeder Versuchsreihe zeigte die Verteilungskurve zwei Maxima (Abb. 3 und 4). Trotz einer gewissen Unsicherheit der Einzelwerte dürfte dieser ungewöhnliche Befund gesichert sein. *Jones*[38] hat das dazwischenliegende Minimum nicht bemerkt, da von ihm eine höhere Diäthyldithiocarbamatkonzentration verwandt und außerdem jeder Ansatz dreimal mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt wurde. Obwohl Methylisobutylketon beim Vanadium-Diäthyldithiocarbamat-Komplex wesentlich günstigere Ergebnisse brachte als Chloroform, wurde letzteres wegen der schnelleren Trennung der Phasen nach dem Schütteln, des tieferen Siedepunktes und der besseren Vergleichsmöglichkeit mit anderen, bereits in

der Literatur beschriebenen Dithiocarbamat/$CHCl_3$-Systemen für alle weiteren Versuche verwendet.

Die günstigsten p_H-Werte für die Verteilung des Vanadiums liegen im System Na-Diäthyldithiocarbamat/$CHCl_3$ bei p_H 2, im System Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbamat/$CHCl_3$ bei p_H 1,5 und im System Pyrrolidindithiocarbamat/$CHCl_3$ bei p_H 2 und 6.

Tabelle 6. Verteilung des Vanadium(V)-Pyrrolidindithiocarbamat-Komplexes zwischen wäßrigen Lösungen und Chloroform in Abhängigkeit von der Vanadatkonzentration; Volumenverhältnis wäßrige : organische Phase = 10 : 1; wäßrige Ausgangslösung: p_H 2,0; 500 mg Pyrrolidindithiocarbamat/l

Nr.	µg V/l gegeben	% ausgeschüttelt*
1	10	90
2	100	89
3	1000	98
4	10000	94

* Nach einmaligem Ausschütteln; Analysenfehler bei Versuch 1 und 2 zirka ± 10%, bei Versuch 3 und 4 zirka ± 5%.

Pyrrolidindithiocarbamat war deutlich beständiger als Diäthyldithiocarbamat; das Diäthylammoniumdiäthyldithiocarbamat brachte keine erkennbaren Vorteile, es wurde daher nicht weiter verwendet.

Die Abhängigkeit der Verteilung von der Vanadiumkonzentration wurde mit Pyrrolidindithiocarbamat/$CHCl_3$ geprüft (Tabelle 6); die Verteilung ist von zirka 10 bis 10000 µg V/l konzentrationsunabhängig (die geringen Unterwerte dürften auf Analysenfehler zurückzuführen sein). Versuche mit Diäthyldithiocarbamat brachten ähnliche Ergebnisse.

Tabelle 7. Einfluß von Komplexbildnern und Reduktionsmitteln auf die Verteilung der Vanadium(V)-Pyrrolidindithiocarbamat-Verbindung; 50 µg Vanadium(V) und 25 mg Pyrrolidindithiocarbamat in 50 ml wäßriger Lösung; p_H 2,0; dreimal mit je 5 ml $CHCl_3$ ausgeschüttelt

Nr.	Zusatz	% V im $CHCl_3$*	Bemerkungen
1	0,5 g NaF	50	—
2	1,0 g Essigsäure	100	—
3	0,5 g Na_2HPO_4	98	—
4	3 Tropfen Hydrazinlösung (20%ig)	45	—
5	0,5 g Weinsäure	10	—
6	3 ml SO_2-Lösung (10%ig)	25	aufgekocht, SO_2 mit CO_2 ausgetrieben
7	2 Tropfen H_2O_2-Lösung (30%ig)	70	—
8	0,5 g Äthylendiamintetraessigsäure (Na-Salz)	< 5	—
9	0,5 g Zitronensäure	< 5	—

* Analysenfehler zirka ± 5%.

Die Verteilungsreaktion wird von einer ganzen Anzahl von Zusätzen gestört, insbesondere verhindern auch Reduktionsmittel die Abtrennung des Vanadiums (Tabelle 7). Die Störung durch Weinsäure wurde auch von *Jones*[38] beobachtet.

Als weitere Störungen sind alle Elemente anzusehen, die in schwach saurer Lösung entweder Dithiocarbamatniederschläge bilden oder mit dem Vanadium zusammen ausgeschüttelt werden. Nach Literaturangaben[30–37,43–45] sind dies Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg,

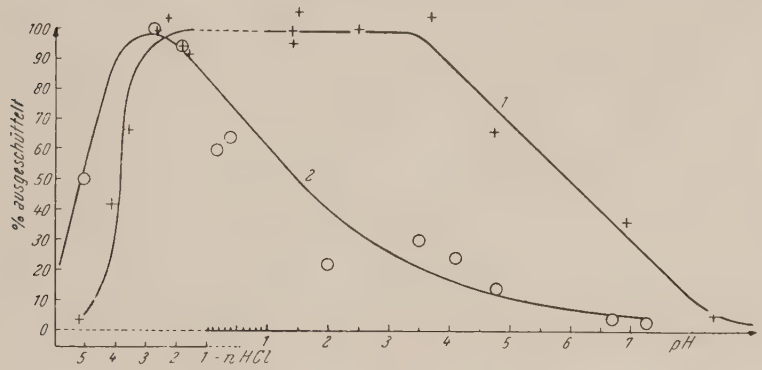


Abb. 5. Verteilung von 50 µg V als Vanadium(V)-benzhydroxamsäureverbindung zwischen Wasser (50 ml) und n-Pentanol (10 ml) (Kurve *1*) bzw. Methyl-isobutylketon (10 ml) (Kurve *2*)

In, Mn, Mo(VI), Ni, Pb, Pd, Sb, Se, Sn(IV), Te, Tl, U(VI) und Zn. Da die meisten dieser Elemente durch andere Trennverfahren (z. B. Elektrolyse an der Hg-Kathode, s. unten) entfernt werden können, lassen sich diese Störungen größtenteils leicht beseitigen. Die Bedeutung der Dithiocarbamate dürfte jedoch hauptsächlich in der Abtrennung des Vanadiums aus aluminium- oder titanhaltigen Stoffen liegen, bei denen weder Hydroxychinolin noch Kupferron verwendet werden können.

d) Vanadiumverbindung der Benzhydroxamsäure

Die Verteilung der Vanadium(V)-Benzhydroxamsäure-Verbindung zwischen wäßrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln wurde zuerst von *Bhaduri* und *Ray*[46], später auch von *Das Gupta*[47] und *Wise*[48] untersucht. Auch als Salicylhydroxamsäurekomplex kann Vanadium ausgeschüttelt werden[49].

Bei eigenen Versuchen ergab sich zunächst, daß Chloroform und Diäthyläther als organische Lösungsmittel hier nicht geeignet waren; dagegen ließ sich der Komplex mit n-Pentanol sehr gut, mit Methyl-isobutylketon etwas schlechter ausschütteln. Der Einfluß der Säurekonzentration ist in Abb. 5 wiedergegeben. In schwach saurem Medium ist die wäßrige Phase rosa, die organische hellorange gefärbt. Mit zunehmender Acidität nimmt die

Farbintensität in beiden Phasen zu, und der Farbton ändert sich nach Violett-blau (H_2O-Phase) bzw. Violett-rot (organ. Phase). Selbst in 6- bis 8-n HCl-Lösung bildet sich die blauviolette Verbindung, sie zersetzt sich dann aber beim Schütteln mit n-Pentanol oder Methyl-isobutylketon sehr schnell.

Die Abhängigkeit der Verteilung von der Vanadiumkonzentration (Tabelle 8) war recht ungünstig: Bei sehr geringen Vanadiumkonzentrationen wurde nur ein Bruchteil der gegebenen Menge im Pentanol gefunden; erst bei 1000 bis 10000 μg V/l konnte das Vanadium quantitativ ausgeschüttelt werden.

Tabelle 8. Verteilung des Vanadium(V)-Benzhydroxamsäure-Komplexes zwischen wäßrigen Lösungen und n-Pentanol in Abhängigkeit von der Vanadatkonzentration; Volumenverhältnis wäßrige : organische Phase = 5 : 1; wäßrige Ausgangslösung: 0,1-n HCl, 500 mg Benzhydroxamsäure/l

Nr.	μg V/l gegeben	% ausgeschüttelt*
1	10	< 50
2	100	40
3	1000	100
4	10000	82

* Nach einmaligem Ausschütteln; Analysenfehler bei Versuch 1 und 2 zirka $\pm$ 10%, bei Versuch 3 und 4 zirka $\pm$ 5%.

Versuche über den Einfluß verschiedener Zusätze auf die Verteilung ergaben starke Störungen durch F^-, H_2O_2, SO_2, Hydrazin, Weinsäure, Zitronensäure und Äthylendiamintetraessigsäure; Acetat und Phosphat störten nicht. Ferner lassen sich zahlreiche andere Elemente ebenfalls aus schwach saurer Lösung als Benzhydroxamsäurekomplexe ausschütteln [Al, Bi, Co, Cr(VI), Fe, Hg, Mn(II), Mo, Nb, Ni, Sb, Sn, Th, Ti, W, Zr; nach *Wise*[48]].

Ein weiterer Nachteil sind die relativ hohen Siedepunkte von n-Pentanol oder Methyl-isobutylketon, die das Abdampfen des organischen Lösungsmittels nach der Verteilung erschweren. Die Eindampfrückstände müssen naß zerstört werden, da beim trockenen Veraschen an der Luft Vanadiumverluste auftreten, die möglicherweise durch die Einwirkung chlorhaltiger Zersetzungsprodukte aus dem Salzsäuregehalt der wäßrigen Lösung verursacht werden.

Es ist daher anzunehmen, daß der Benzhydroxamsäurekomplex bei der Spurenanalyse des Vanadiums keine größere Bedeutung erlangen wird.

e) Vanadiumverbindung des Salicylaldoxims

Nach qualitativen Angaben von *Flagg*[50] und *Gorbach*[25] kann der Salicylaldoximkomplex des fünfwertigen Vanadiums aus schwach saurer Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt werden.

Die eigenen Versuche beschränkten sich auf die Ermittlung der p_H-Abhängigkeit der Verteilung zwischen wäßrigen Lösungen (35 ml H_2O, 10 ml Pufferlösung, 5 ml des 0,5%igen Reagens) und $CHCl_3$ (Abb. 6). Die Ansätze wurden 3 Minuten reagieren gelassen und dann 1 Minute geschüttelt, die p_H-Werte wurden nach der Verteilung gemessen. Die Verbindung ging relativ schlecht in das organische Lösungsmittel, und der verwendbare Bereich der Säurekonzentration war sehr eng. Mit Diäthyläther und Methylisobutylketon ließ sich der Komplex nicht ausschütteln.

3. Elektrolyse an Quecksilberkathoden

Obwohl das Verhalten des Vanadiums bei der Elektrolyse an Hg-Kathoden schon mehrfach beschrieben wurde[51–53], veranlaßten wiederholt beobachtete Fehler eine nochmalige Untersuchung.

Bei der Abtrennung größerer Metallmengen von 30 bis 50 μg Vanadium ergaben sich Unterwerte von 5 bis 15 μg V. Dabei wurden nach den Elektrolysen die wäßrigen Lösungen mit Peroxydisulfat oxydiert, dann mit Hydroxychinolin/$CHCl_3$ ausgeschüttelt und die nach dem Eindampfen

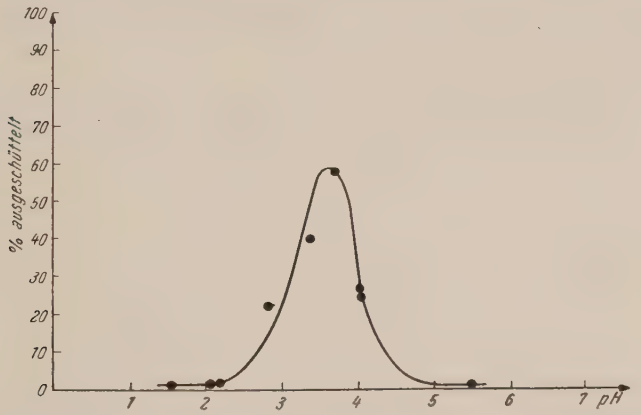


Abb. 6. Verteilung von 50 μg V als Vanadium(V)-salicylaldoximverbindung zwischen Wasser (50 ml) und Chloroform (5 ml).

und Veraschen erhaltenen V-Rückstände polarographisch bestimmt. Diese Fehlbeträge lassen sich nach Angaben von *Eeckhout*[53], die wir bestätigen können, durch Oxydation mit $KMnO_4$ verhindern. Man fügt nach dem Elektrolysieren tropfenweise verd. $KMnO_4$-Lösung zu dem siedend heißen Elektrolyten, bis eine schwache Rotfärbung bestehen bleibt. Die geringe Manganmenge stört bei der Vanadiumabtrennung mit Hydroxychinolin, Kupferron oder Dithiocarbamaten nicht. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den gesamten Elektrolyten im Pt-Tiegel zur Trockne einzudampfen und den Rückstand mit Soda zu schmelzen. Das Vanadium kann dann quantitativ aus der Lösung der Schmelze ausgeschüttelt bzw. in geeigneten Fällen direkt polarographisch bestimmt werden.

Die von *Milner*[8] und *Wise*[48] vorgeschlagene Oxydation mit Peroxydisulfat (Ag^+-Katalysator) führte nicht zum Ziel. Bildet sich während der Elektrolyse ein Redoxpuffersystem hoher Kapazität aus [z. B. das Ti(III)/Ti(IV)-System bei Gegenwart von viel Ti], so empfiehlt sich die Oxydation mit H_2O_2 in geringem Überschuß, der dann mit $KMnO_4$ zerstört werden muß. Andernfalls würde die nach der Oxydation vorhandene große Manganmenge die Vanadiumabtrennung stören.

Die Elektrolyse an der Hg-Kathode ist zur Abtrennung zahlreicher Metalle vom Vanadium sehr geeignet, wenn die beschriebene Störung vermieden wird. Die oft nach der Elektrolyse in der Lösung verbleibenden Metallreste stören normalerweise die polarographische Vanadiumbestimmung nicht oder können nach anderen Methoden abgetrennt werden.

4. Trennungen durch Sodaschmelze

Verschiedentlich ist der Sodaaufschluß verwendet worden, um Vanadium von Carbonaten anderer Elemente abzutrennen, die nach dem Behandeln der Schmelze mit Wasser ungelöst zurückbleiben (vgl. z. B. *Gottlieb*[18]).

Um die Genauigkeit dieses Verfahrens nachzuprüfen, wurde die Adsorption des Vanadiums an derartigen Carbonatniederschlägen bestimmt (Tabelle 9); es ergaben sich ziemlich gleichmäßig Verluste von

Tabelle 9. Adsorption von Vanadium(V) an Oxyden bzw. Carbonaten nach Sodaaufschluß

Nr.	Gegeben	Vanadiumzugabe (μg)	Soda (g)	% V im Filtrat
1	200 mg Ca (als Oxyd)	43	1,0	94
2	50 mg Ba (als Oxyd)	22	0,5	91
3	10 mg Cr (als Oxyd)	43	0,5	88
4	10 mg Fe, 10 mg Mg, 10 mg Cu, 2 mg Cr } Oxyde	50	1,0	84
5	33 mg Fe (als Oxyd)	43	0,5	93
6	490 mg Ti-Metall (Drehspäne)	50	3,0	90
7	1000 mg Erde	95	4,0	102
8	je 167 mg TiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3	50	2,5	90

etwa 10%, obwohl zum Teil recht erhebliche Mengen an Niederschlägen vorhanden waren. Das Verfahren ist daher gelegentlich zu empfehlen, wenn keine sehr hohe Genauigkeit verlangt ist.

Bei der Vanadiumbestimmung in Titanmetall, TiO_2 oder stark titanhaltigen Proben ist die Abtrennung durch Sodaschmelze allen anderen Methoden vorzuziehen (Arbeitsvorschrift s. S. 616).

5. Anreicherung von Vanadiumspuren durch Mitfällung

Versuche, kleinere Vanadiummengen durch Mitreißeffekte aus Lösungen zu gewinnen, sind mehrfach beschrieben worden, z. B. die Adsorption an Hydroxyden zwei- und dreiwertiger Metalle[17,54,55] oder an Titansäure[56]. Anderseits fand sich die Angabe, daß in stark alkalischem Medium an Eisen(III)-hydroxyd keine Mitfällung erfolgt[57].

Zur genaueren Untersuchung wurden in einer Reihe von Ansätzen 43 μg Vanadium (als Natriumvanadat) in 50 ml wäßriger Lösung mit jeweils

2, 10 oder 50 mg des mitreißenden Elementes versetzt. Fe(III), Al und Cr(III) wurden bei 80 bis 90° C mit verd. NH_3-Lösung in geringem Überschuß gefällt, die Niederschläge abfiltriert und dreimal mit heißem Wasser, das beim $Al(OH)_3$ etwas NH_4NO_3 enthielt, gewaschen. $BaSO_4$ wurde aus schwach saurer, siedend heißer Lösung mit verd. Schwefelsäure erhalten und über Nacht absitzen gelassen. Die Pb-Lösungen versetzte man mit 3 ml konz. H_2SO_4, dampfte bis zum Auftreten von H_2SO_4-Nebeln ein, verdünnte mit Schwefelsäure (2,5 ml H_2SO_4 + 17,5 ml H_2O), gab 7 ml Äthanol zu und filtrierte den Niederschlag ab. $CaSO_4$ wurde entsprechend, aber ohne Äthanolzusatz gefällt. MnO_2 schied man aus neutralen 0,1-n $KMnO_4$-Lösungen mit Ameisensäure ab, es wurde ohne auszuwaschen abfiltriert. Calciumphosphat wurde aus ammoniumphosphathaltigen, schwach sauren $CaCl_2$-Lösungen mit Ammoniak gefällt, nach halbstündigem Stehen auf dem Dampfbad abfiltriert

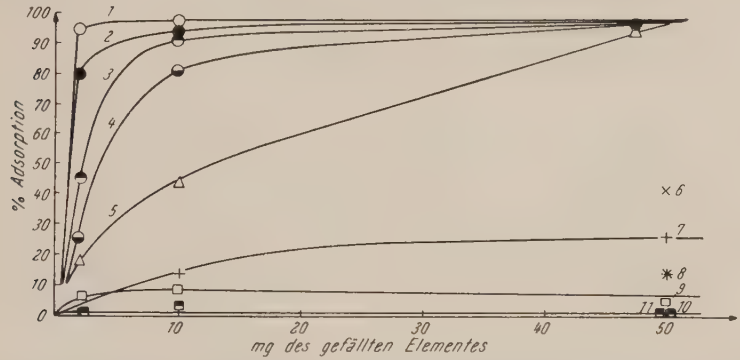


Abb. 7. Mitfällung von 43 µg Vanadium(V) mit verschiedenen Niederschlägen in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge. *1* Cr(III)-hydroxyd; *2* MnO_2; *3* Fe(III)-hydroxyd; *4* Al-hydroxyd; *5* SiO_2 (Hydrat); *6* $BaCO_3$; *7* Ca-phosphat; *8* $CaSO_4$; *9* $BaSO_4$; *10* CuS

und mit heißem Wasser ausgewaschen. CuS fällte man aus schwefelsaurer Lösung mit H_2S, $BaCO_3$ aus $BaCl_2$-Lösungen mit Na_2CO_3. Kieselsäure wurde mit Salzsäure bei 120° C unlöslich gemacht und nach dem Auswaschen mit verd. Salzsäure abfiltriert.

Die Kurven, die die Abhängigkeit des prozentual mitgerissenen Vanadiums von der Menge des gefällten Elementes wiedergeben (Abb. 7), weisen die auch bei anderen Systemen gefundene Form auf[58]. Der Grad der Adsorption

Tabelle 10. Mitfällung von Vanadium(V) an $Fe(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$. Konzentrationen vor der Fällung: 600 mg Fe(III)/l bzw. 600 mg Cr(III)/l; Ammoniakfällung; Fällungs-p_H 6 bis 7 (Fe) bzw. 7 bis 8 (Cr)

Nr.	µg V/l (als Na-Vanadat)	Mitgerissen mit	µg V im Filtrat
1	500	$Fe(OH)_3$	< 3
2	50	$Fe(OH)_3$	< 3
3	10	$Fe(OH)_3$	< 2
4	500	$Cr(OH)_3$	< 3
5	50	$Cr(OH)_3$	< 3
6	10	$Cr(OH)_3$	< 2

ist sehr unterschiedlich: Während $PbSO_4$, $BaSO_4$, $CaSO_4$ und CuS auch in größeren Mengen nur wenig Vanadium mitreißen, tritt an 20 bis 50 mg Fe(III), Cr(III), Mn(IV), Al und Si (als Hydroxyden bzw. Oxyden) eine praktisch vollständige Adsorption ein. Beim Eisen- und Chromhydroxyd wurde noch zusätzlich die Vanadiumkonzentration variiert (Tabelle 10), wobei sich ergab, daß auch sehr geringe Mengen auf diese Weise aus Lösungen abgetrennt werden können.

Aus Eisen(III)-hydroxydniederschlägen (2 bis 30 mg Fe) ließ sich adsorbiertes Vanadium (43 μg) durch sechsmaliges Auswaschen mit je 5 ml heißer 1-n NaOH-Lösung quantitativ wiedergewinnen (vgl. [57]). An MnO_2-Fällungen, die aus schwach alkalischer Lösung erhalten wurden, ließ sich Vanadium nur teilweise adsorbieren.

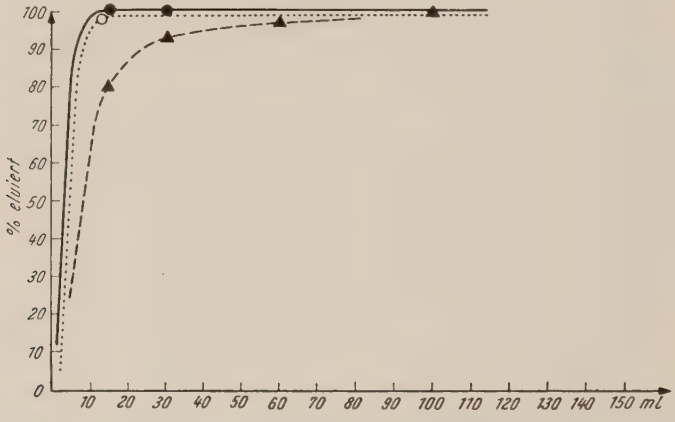


Abb. 8. Integrale Elutionskurven des Austauschers Dowex 1 × 4; 40 μg Vanadium(V). ——— OH^--Form, eluiert mit 2-n Na_2CO_3; ..... Cl^--Form, eluiert mit 3-n NaOH; — — — Cl^--Form, eluiert mit 3-n HCl

Man kann demnach fünfwertiges Vanadium in Spurenkonzentrationen mit verschiedenen Hydroxyd- bzw. Oxydniederschlägen quantitativ mitreißen, muß jedoch beachten, daß die Niederschläge in ausreichender Menge und in saurer oder nur sehr schwach alkalischer Lösung gefällt und nach dem Filtrieren nicht mit stark alkalischen Lösungen gewaschen werden. Nachteilig ist, daß das Vanadium dabei mit dem Fällungsmittel verunreinigt anfällt.

6. Trennungen durch Ionenaustauscher

Literaturangaben über erfolgreiche Abtrennungen von Vanadiumspuren mit Ionenaustauschern fanden sich nicht. Die eigenen Versuche wurden teils im „Batch"-Verfahren, teils mit einer kleinen Säule von 10 cm Länge und 10 mm ⌀, die sowohl auf- als auch absteigend zu arbeiten gestattete, und teils mit einer etwas größeren Säule (50-ml-Bürette) durchgeführt. Die Säulen wurden vorher in der üblichen Weise „eingefahren".

a) Kationenaustauscher

Anionisch vorliegendes Vanadium(V) sollte von Kationenaustauschern nicht aufgenommen werden. Wie *Samuelson*[59] jedoch mit größeren Vanadat-

mengen feststellte, wird an stark sauren Austauschern in der H^+-Form ein Teil reduziert und dann festgehalten. Durch Verwendung der Harze in der Ammoniumform konnte diese Schwierigkeit behoben werden.

Bei eigenen Versuchen, mit einem sulfonierten Polystyrol (Dowex 50) in der NH_4^+-Form Vanadiumspuren (50 μg) von anderen Elementen abzutrennen, ergaben sich aber immer beträchtliche Verluste. Kationenaustauscher sind daher offenbar in der Spurenanalyse des Vanadiums nicht verwendbar.

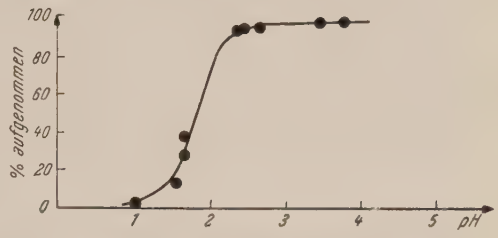


Abb. 9. Austausch von 42 μg Vanadium(V) an einer Dowex 1 × 4-Säule (Cl^--Form) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung

b) Anionenaustauscher in schwach saurer und alkalischer Lösung

Versuche mit den Austauschern Dowex 1 und Dowex 2 in verschiedenen Vernetzungsgraden zeigten, daß in allen untersuchten Fällen bei p_H 8 Vanadium(V) quantitativ aufgenommen wurde; von Dowex 1 × 4 (4% Divinylbenzol) ließ es sich am leichtesten eluieren.

Aus Elutionskurven (erhalten an Dowex 1 × 4, Korngröße 50 bis 100 mesh, 10-cm-Säule, 10 mm ⌀; Durchflußgeschwindigkeit zirka 2 ml/cm² und Minute) ergab sich, daß schon 15 ml 2-n Na_2CO_3- oder 3-n NaOH-Lösung zum Eluieren von 40 μg V genügten, während wesentlich größere Mengen an 3-n Salzsäure erforderlich waren (Abb. 8).

Um den Einfluß des p_H-Wertes der Ausgangslösung auf die Aufnahme des Vanadiums zu untersuchen, wurden 42 μg V (als Vanadat) in 20 ml Lösung auf die Säule gegeben und der nicht gebundene Anteil in der durchgelaufenen Flüssigkeit bestimmt. Unterhalb p_H 2 nahm der Austauscher praktisch kein Vanadium mehr auf (Abb. 9). Die Lösungen durften ohne wesentliche Störung des Austausches bis etwa 20 mg NaCl/ml enthalten; dagegen wurde bei noch höheren Salzkonzentrationen (100 mg NaCl/ml) die Vanadiumaufnahme verhindert.

Da bei den in Frage kommenden p_H-Werten bereits viele Elemente durch Hydrolyse ausfallen, ist der analytische Wert dieser Methode begrenzt.

Tabelle 11. Abtrennung von Vanadiumspuren mit Ionenaustauschern (Dowex 1 × 4, Cl^--Form, Korngröße 50 bis 100 mesh, Säulenlänge 32 cm; ⌀ 0,8 cm). 20 ml 10-n HCl-Lösung, Vanadium(IV) und $FeSO_4$ enthaltend; mit 60 ml 10-n HCl nachgewaschen. Durchflußgeschwindigkeit: zirka 2 ml/cm²/min

Nr.	Gegeben			V gefunden im Durchlauf (%)
	mg Fe	mg SO_4	μg V	
1	680	1400	10	80
2	10	10	43	100
3	500	1000	50	90
4	500	1000	300	83
5	1000	2000	500	86
6	500	—	500	97

c) Anionenaustauscher in stark salzsaurer Lösung

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, aus stark salzsauren Lösungen die Chlorokomplexe zahlreicher Elemente (Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ga, Mn, Pb, Pd, Pt, Sn, Te, Zn) quantitativ an Anionenaustauscher zu binden[60].

Eigene Versuche zeigten, daß der Anionenaustauscher Dowex 1 × 4 aus 10-n HCl-Lösung Vanadium(V) nur sehr geringfügig und Vanadium(IV) praktisch überhaupt nicht aufnimmt; daher ist eine Trennung von den unter diesen Bedingungen adsorbierten Elementen möglich, und es konnten auch Vanadiumspuren von größeren Mengen Eisen(III) auf diese Weise abgetrennt werden (Tabelle 11). Da sich aber in den meisten Fällen geringe Verluste ergaben, ist auch diese Methode nur bedingt zu empfehlen.

Bestimmungsmethoden

Zur Bestimmung sehr kleiner Vanadiummengen sind vor allem spektrographische, photometrische und polarographische Verfahren vorgeschlagen worden. Einige der photometrischen und polarographischen Methoden wurden hinsichtlich ihrer Fehlergrenzen nachgeprüft.

1. Photometrische Bestimmung mit 8-Hydroxychinolin

Die Vanadium(V)-Oxinverbindung tritt in einer instabilen blauschwarzen[10] und in einer stabilen roten[12,15,61] Form auf. Die schwarze Verbindung entsteht beim Ausschütteln oxinhaltiger Vanadatlösungen mit alkoholfreiem Chloroform; sie kann durch Zusatz von Alkoholen und durch Erwärmen in die rote umgewandelt werden. Beide Modifikationen sind zur kolorimetrischen Vanadiumbestimmung vorgeschlagen worden[15,16].

Die Absorptionskurven beider Verbindungen [und die des Eisen(III)-oxinates] sind in Abb. 10 wiedergegeben. Da bei der schwarzen Modifikation Störungen durch teilweise Umwandlung während der Analyse zu befürchten sind, ist zur photometrischen Bestimmung die rote Form vorzuziehen.

Die Eichkurve (Abb. 11) verläuft bei Konzentrationen von 0 bis 5 μg V/ml geradlinig ($\lambda = 485{,}5$ nm). Die einzelnen Meßwerte wurden erhalten, indem jeweils die gewünschte Vanadatmenge in 50 ml H_2O gelöst und mit Biphthalatpuffer auf p_H 3,9 eingestellt wurde. Nach 1 Minute Wartezeit schüttelte man dreimal mit je 5 ml $CHCl_3$ aus, filtrierte die organischen Phasen durch ein kleines Papierfilter in ein 25-ml-Meßkölbchen, gab 5 ml Äthanol (96%) zu und erwärmte das Gemisch zur völligen Umwandlung in die rote Form 5 Minuten auf zirka 60° C. Nach dem Abkühlen wurde mit $CHCl_3$ aufgefüllt und photometriert.

Die aus den Meßpunkten errechnete, durch den Nullpunkt gehende mittlere Gerade hat einen mittleren Fehler von $\pm$ 0,09 μg V/ml. Die Streuung der Werte ist bei Konzentrationen unter 1,5 μg V/ml beträchtlich;

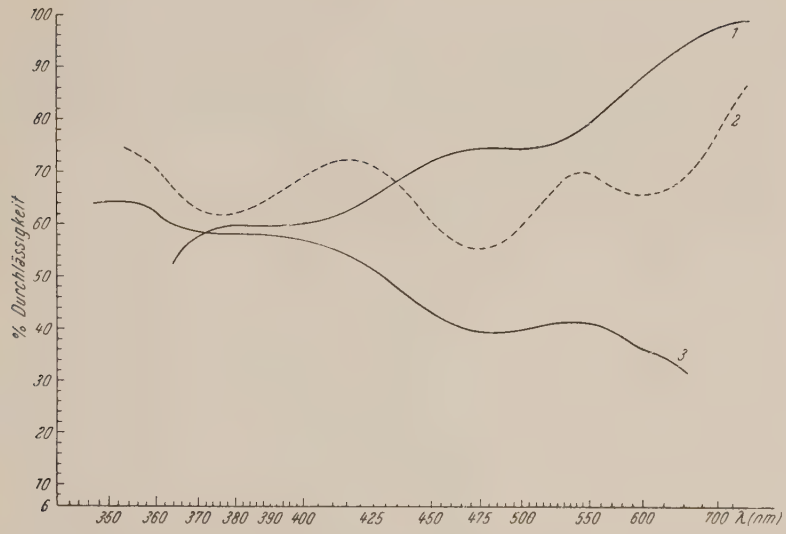


Abb. 10. Lichtabsorption der Vanadium(V)-hydroxychinolinverbindung (rote Form; 2,5 μg V/ml Kurve *1*), der Eisen(III)-hydroxychinolinverbindung (2,5 μg Fe/ml; Kurve *2*) und der Vanadium(V)-hydroxychinolinverbindung (schwarze Form; 2,5 μg V/ml; Kurve *3*). Lösungsmittel $CHCl_3$ + C_2H_5OH (Volumenverhältnis 4 : 1)

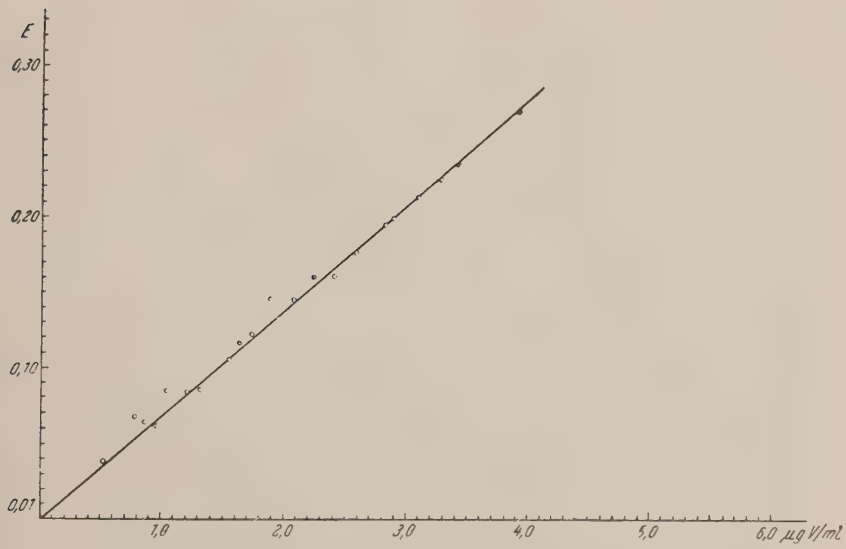


Abb. 11. Eichkurve der Vanadium(V)-hydroxychinolinverbindung (rote Form) bei 485,5 nm in $CHCl_3$ + C_2H_5OH (Volumenverhältnis 4 : 1)

es handelt sich dabei nicht um Fehler des Gerätes (Beckman DU), so daß eine Vergrößerung der Küvettenlänge nutzlos ist. Die Methode ist daher für Konzentrationen unter 1,5 μg V/ml nicht geeignet; für 1,5 bis zirka 5 μg V/ml ergibt sich ein relativer Fehler von etwa $\pm$ 5%, für höhere Konzentrationen (über 10 μg V/ml) hat *Bielig*[15] einen Fehler von 0,6 bis 2% gefunden.

Bei der Oxinmethode stören unter zahlreichen Elementen, die ebenfalls aus schwach saurer Lösung ausgeschüttelt werden können, vor allem Eisenspuren, die nach der Elektrolyse an der Hg-Kathode oder nach Carbonataufschlüssen gewöhnlich noch in den Lösungen vorhanden sind. Sie können nach *Talvitie*[16] durch Ausschütteln des Vanadiums aus der Chloroformphase mit verd. NaOH-Lösung beseitigt werden. Da dies umständlich ist, versuchten wir, durch Extinktionsmessung bei zwei Wellenlängen (485,5 und 419 nm) Eisen und Vanadium gleichzeitig zu bestimmen. Das Beersche Gesetz wurde nachgeprüft und von 0 bis 5 μg V/ml bzw. 0 bis 6 μg Fe/ml für gültig befunden. Eisen-Vanadium-Gemische mit 8 bis 66 μg Fe und 7 bis 72 μg V/25ml wurden auf diese Weise analysiert; es ergaben sich jedoch Fehler der Vanadiumwerte bis zu 30%, so daß dieses Verfahren nicht zu empfehlen ist.

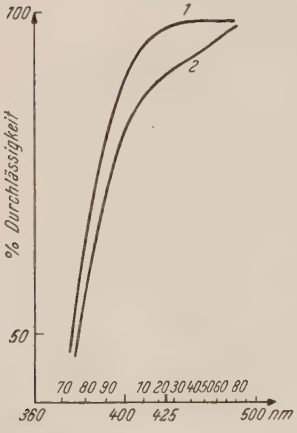


Abb. 12. Lichtabsorption des Vanadium(V)-phosphorwolframsäurekomplexes (Kurve *1*) und des Reagens (Kurve *2*)

2. Photometrische Bestimmung mit Phosphorwolframsäure

Die photometrische Vanadiumbestimmung mit Phosphorwolframsäure wurde zuerst von *Willard*[62] angegeben (vgl. auch *Winogradow*[63], *Sandell*[11] und *Wright*[64]).

Abb. 12 zeigt die Absorption des Komplexes und der Reagenslösung; die Vanadiumbestimmung erfolgt am besten bei 400 nm.

Bei der Aufnahme der Eichkurve wurden 100 ml der vanadiumhaltigen Lösung, die 10 ml HNO_3 (1 : 1), 3 ml H_3PO_4 und 5 ml Natriumwolframatlösung (0,5-m) enthielten, 1 Stunde zur Beendigung der Reaktion stehengelassen und dann photometriert (Gerät Elko II, Zeiss, Filter S 42 E). Die erhaltenen Werte lagen fast ohne Abweichung auf einer Geraden (Abb. 13), der mittlere Fehler betrug auch bei niedrigen Extinktionswerten nur etwa 1 bis 2%. Die erreichbare Empfindlichkeit hängt vom Endvolumen der Lösung und der Küvettenlänge ab; bei normaler Arbeitsweise (25 ml Endvolumen, 1-cm-Küvetten) kann man etwa 10 bis 15 μg V noch mit dieser Methode bestimmen.

Als Störungen werden von *Wright*[64] CrO_4^{2-}, Co, Cu, Ti, Zr, Bi, Sb, Mo, J^- und SCN^- angegeben.

3. Die polarographische Vanadiumbestimmung

Für die polarographische Vanadiumbestimmung sind zahlreiche Grundlösungen vorgeschlagen worden[38,65–79] (Tabelle 12). Nach unseren Erfahrungen sind die Doppelwelle in NH_3/NH_4Cl- und die Oxydationswelle in stark alkalischer Lösung schlecht reproduzierbar; in Oxalatlösungen konnten wir überhaupt keine auswertbaren Stufen erhalten. Von den anderen Methoden erschien die Doppelwelle in Boratpufferlösung

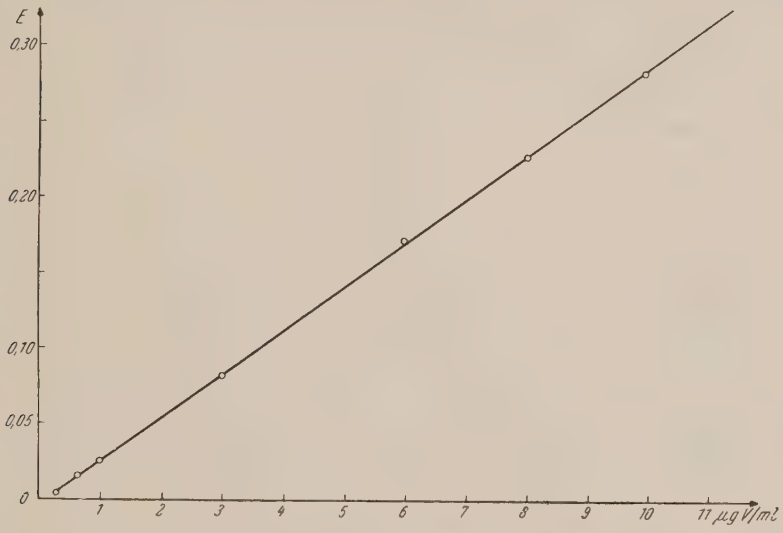


Abb. 13. Eichkurve des Vanadium(V)-phosphorwolframsäurekomplexes

für analytische Zwecke besonders geeignet: Die Empfindlichkeit ist hoch, und die charakteristische Stufenform läßt Störungen leicht erkennen. Ein weiterer Vorteil ist die Abwesenheit von Komplexbildnern in der Grundlösung, wodurch zahlreiche andere Elemente, die durch eigene polarographische Stufen stören würden, als schwerlösliche Hydroxyde ausfallen; sind die Niederschlagsmengen gering (unter etwa 1 mg), so kann das Vanadium ohne weiteres in Gegenwart der Hydroxyde bestimmt werden.

Für die Versuche wurde ein Blomgren-LKB-Polarograph mit 10 mV-Speedomax-Schreiber der Firma Leeds und Northrup verwendet. Als polarographische Zelle diente ein kurzes Reagensglas, in dem die Lösungen (Volumen zirka 5 ml) mit gereinigtem Stickstoff ausgespült werden konnten. Anode war eine ges. Kalomelelektrode (Philips, Type GM 4242), Tropfelektrode eine 10 cm lange Glaskapillare ($m^2/_3 \cdot t^1/_6 = 1{,}68$; Quecksilberhöhe 55,0 cm). Die Temperatur betrug 25,0° C.

Die Abhängigkeit der Stufenform vom p_H-Wert ist von *Filipovic*[78] untersucht worden; vor allem in schwach alkalischer Lösung tritt eine

Tabelle 12. Grundlösungen zur polarographischen Vanadiumbestimmung

Nr.	Grundlösung	Elektrodenvorgang	Halbwellenpotential gegen ges. Kalomelelektrode V	Diffusionsstromkonstante	Literatur
1	NH_3. NH_4Cl, 0,005% Gelatine	V—II	— 1,26	4,72*	*v. Stackelberg*[66], *Vorisková*[67], *Lingane*[69], *Jones*[38]
2	1-m K-Oxalat, p_H 4,6	IV—II	— 1,33	5,60	*Lingane*[71]
3	0,025-m H_2SO_4, 0,1-m KCl, 0,005% Gelatine	IV—II	— 0,98	4,96	*Lingane*[69]
4	0,1-m Weinsäure, p_H 2 0,1-m Weinsäure, p_H 2, 0,005% Tylose	V—II V—II	— 0,68* — 0,67*	2,5* 2,2*	*Parry*[75], *Reichen*[76]
5	0,1-m Äthylendiamintetraessigsäure, Na-Salz, p_H 9,5	V—II	— 1,22	3,29*	*Feltham*[73], *Pecsok*[74]
6	Boratpuffer, p_H 8,5 Boratpuffer, p_H 8,5, 0,005% Tylose, 0,17-m Na_2SO_4	V—IV IV—II V—IV IV—II	 — 1,02* — 1,35*	5,4* 5,3*	*Micka*[79], *Filipovic*[78], diese Arbeit
7	1-n NaOH, 0,08-m Na_2SO_3	IV—V	— 0,43	— 1,47	*Lingane*[69, 70, 72], *Kolthoff*[77]

* Neu bestimmt oder Literaturangabe nachgeprüft.

gut ausmeßbare Doppelstufe [entsprechend V(V) → V(IV), V(IV) → → V(II)] auf. Eine Differenzierung der beiden Wellen wird nur bei höherer Ionenstärke erreicht. Wir setzten daher auf 4 ml Lösung stets 1 ml einer 0,7-m Na_2SO_4-Lösung zu, wodurch eine Ionenstärke* von 0,42 erreicht wurde, die sich durch den Boratpuffer auf 0,44 erhöhte.

Die Änderung der Halbwellenpotentiale der beiden Stufen mit dem p_H-Wert zeigt Abb. 14; das Halbwellenpotential der V(V)-V(IV)-Stufe strebt mit zunehmendem p_H negativeren Werten zu, während das der V(IV)-V(II)-Welle ab p_H 7,5 konstant bleibt.

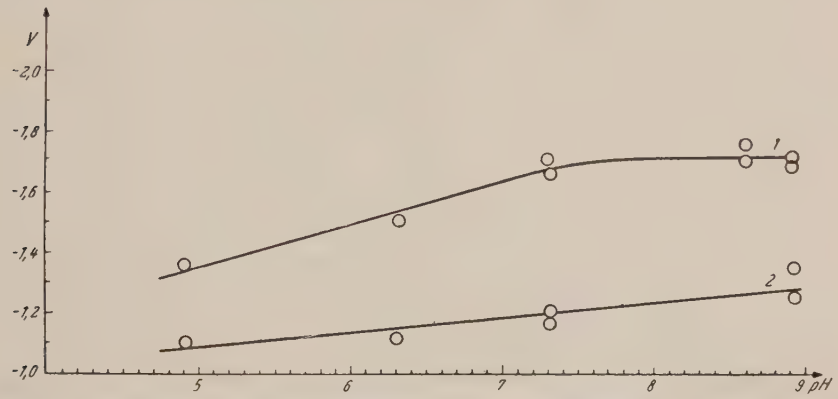


Abb. 14. pH-Abhängigkeit des Halbwellenpotentials der Vanadium-Doppelstufe in Phosphat-Borat-Acetat-Puffer; Vanadiumkonzentration = 1,4 Millimol/l [Kurve *1* = Vanadium(IV) → Vanadium(II); Kurve *2* = Vanadium(V) → Vanadium(IV)]

Die Abhängigkeit der Stufenhöhen vom p_H-Wert läßt Abb. 15 (nach *Filipovic*[78]) erkennen; zwischen p_H 8 und 9 sind die Höhen beider Stufen praktisch konstant, so daß für die polarographische Analyse vorzugsweise dieser Bereich in Betracht kommt.

Die Auswertung der Polarogramme erfolgte nach *Müller*[80] (vgl. Abb. 16). Die Stufen werden durch Bildung bzw. unvollständigen Abbau von Vanadiumpolysäuren stark gestört. Es empfiehlt sich daher, die alkalischen Lösungen grundsätzlich vor dem Polarographieren einige Minuten auf zirka 95° C zu erhitzen.

Bei der Aufstellung von Eichkurven mit Lösungen bekannten Vanadiumgehaltes ergaben sich zunächst etwas streuende Meßpunkte. Nach Zusatz von 0,005% Tylose lagen die Werte für die beiden Wellen und damit auch für die gesamte Doppelstufe in guter Annäherung auf Geraden, die durch den Nullpunkt gehen (Abb. 17). Damit sind die Voraussetzungen für die Anwendung der Zumischmethode gegeben. Da vor

* Definiert als $J = \frac{c_i \cdot n_i^2}{2}$, wobei c_i die molaren Konzentrationen, n_i die Wertigkeiten der betreffenden Ionen sind.

allem kleine Vanadiummengen bestimmt werden sollten, beschränkte man sich auf Konzentrationen von zirka 1 bis 8,5 μg/ml. Die Diffusionsstromkonstante sinkt durch den Tylosezusatz nur unwesentlich. Die kleinste mit unserem Gerät noch zuverlässig bestimmbare Konzentration betrug etwa 0,5 μg V/ml, das heißt daß bei etwa 5 ml Gesamtvolumen der zu polarographierenden Lösung noch 2 bis 3 μg V bestimmt werden konnten (hier betrug der Fehler bei der Zumischmethode zirka 20 bis 30%, bei V-Konzentrationen ab etwa 5 μg/ml sank der Fehler auf rund 5%).

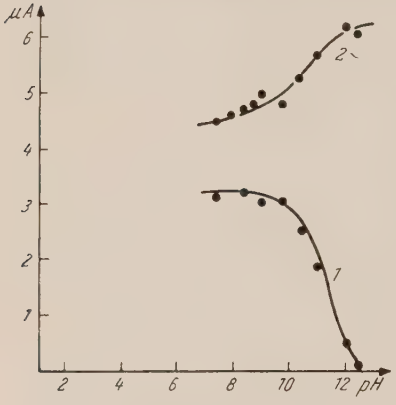


Abb. 15. Abhängigkeit der Höhe der Vanadium(V)-Vanadium(IV)-Stufe (Kurve *1*) und der Vanadium(IV)-Vanadium(II)-Stufe (Kurve *2*) vom pH-Wert

Die polarographische Vanadiumbestimmung im Boratpuffer (p_H 8,5) wird durch alle Elemente gestört, die in der Grundlösung Niederschläge bilden. Diese müssen wegen der Mitreißeffekte vorher abgetrennt werden, sofern nicht nur sehr geringe Mengen ausfallen. Weiterhin stören diejenigen Elemente, die bei etwa — 1,1 bis — 1,6 Volt (gegen die ges. Kalomelelektrode) polarographische Stufen geben. Von den normalerweise vorkommenden Elementen ist das nur Cr(VI) (— 1,6 V). Molybdat gibt unter den angeführten Bedingungen keine Stufe.

Arbeitsvorschriften und Beleganalysen

Mit den beschriebenen Verfahren kann keine Arbeitsvorschrift aufgestellt werden, die für jedes beliebige Ausgangsmaterial anwendbar wäre. Dagegen lassen sich Aufschluß-, Trennungs- und Bestimmungsmethoden so kombinieren, daß in praktisch allen Analysenproben Vanadiumspuren zuverlässig bestimmt werden können.

Arbeitsvorschriften

Aufschlüsse

Sodaaufschluß: Die Substanz wird mit der fünf- bis sechsfachen Menge ihres Gewichtes an Soda im Pt-Tiegel über dem Gebläse 5 bis 10 Minuten geschmolzen.

Zum Aufschluß von Titanmetall werden 0,3 bis 0,4 g Drehspäne eingewogen und in kleinen Anteilen von einem Pt-Tiegel-Deckel in eine Schmelze (mittlere Rotglut) von 2 bis 3 g Na_2CO_3 geschüttet, wobei jedesmal der Tiegel sofort mit dem Deckel verschlossen wird. Die folgende Ti-Portion darf erst eingeschüttet werden, wenn die heftige Reaktion beendet ist. Ist alles Titan umgesetzt und die Schmelze klarflüssig, so wird der Tiegel mit Wasser ab-

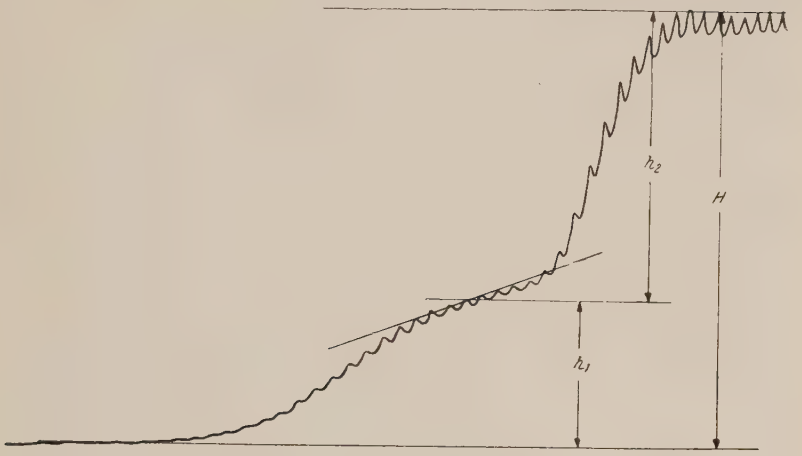


Abb. 16. Auswertung der Vanadium-Doppelstufe

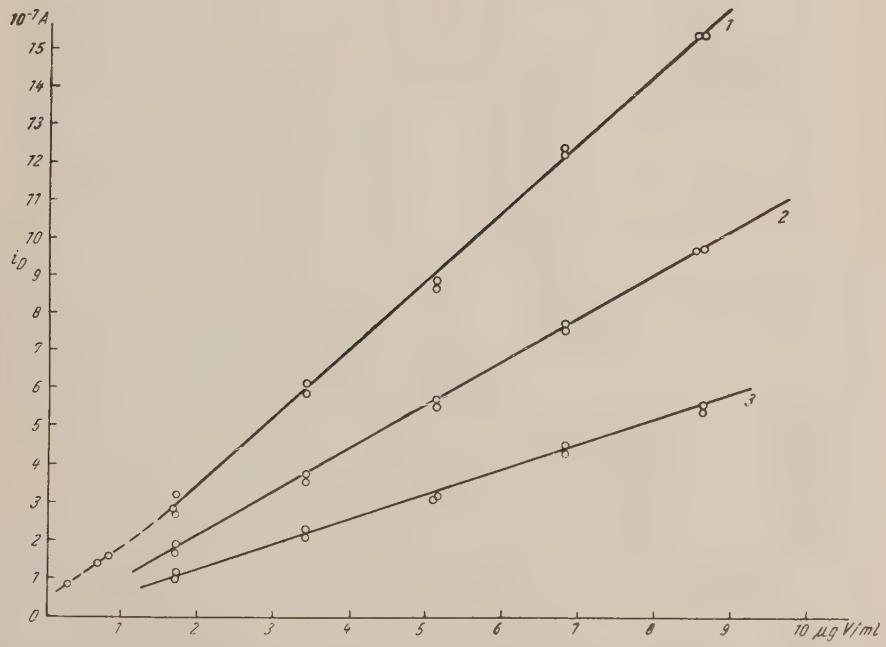


Abb. 17. Abhängigkeit des Diffusionsstromes von der Vanadiumkonzentration in boratgepufferter Na_2SO_4-haltiger Lösung mit Tylosezusatz; pH 8,5. *1* Gesamtstufe; *2* Vanadium(IV)-Vanadium(II)-Stufe; *3* Vanadium(V)-Vanadium(IV)-Stufe

geschreckt und der Inhalt mit 50 bis 80 ml H_2O (nicht mehr) unter Erwärmen und Rühren digeriert. Auf diese Weise fällt die Titansäure in pulveriger, gut filtrierbarer Form an. Man filtriert durch ein Schwarzbandfilter und wäscht den Niederschlag mit heißer 1-n NaOH-Lösung aus. Das Vanadium befindet sich im Filtrat.

Aufschluß mit Salpeter-Schwefelsäure: Die Substanz wird im Kjeldahlkolben mit etwa dem Zehnfachen ihres Gewichtes an konz. H_2SO_4 versetzt und bis zum Verkohlen erhitzt. Dann gibt man tropfenweise HNO_3 (99%ig) in die heiße Masse, bis die Substanz völlig oxydiert ist.

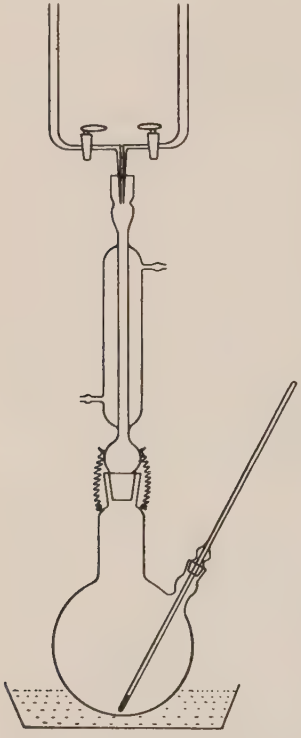


Abb. 18. Apparatur für den Aufschluß mit H_2SO_4, HNO_3 und $HClO_4$

Aufschluß mit H_2SO_4 + HNO_3 + $HClO_4$[9]*:* 3 bis 10 g Substanz werden in einen 200-ml-Rundkolben eingewogen, der mit einem bis 0,4 cm über den Boden reichenden Thermometer und einem Rückflußkühler versehen ist (Abb. 18). Man gibt die zweieinhalbfache Gewichtsmenge an konz. H_2SO_4 zu und erhitzt auf dem Sandbad auf 150 bis 160° C unter tropfenweiser Zugabe von HNO_3 (99%ig) aus der einen Bürette durch den Rückflußkühler. Das Zutropfen von HNO_3 wird fortgesetzt, bis die Temperatur im Kolben auch durch 1- bis 2-ml-Portionen nicht mehr ansteigt. Das Gemisch muß dann in dünnflüssiger Form vorliegen und darf keinesfalls feste Anteile enthalten. Dann läßt man aus der zweiten Bürette einige Tropfen 70%iger Überchlorsäure zufließen; steigt die Temperatur dabei nicht, so erwärmt man auf 180 bis 190° C. Ein rascher Temperaturanstieg ohne stärkeres Erhitzen mit der Flamme zeigt den Beginn der Reaktion an. Hat diese einmal eingesetzt, so kann ohne äußere Wärmezufuhr tropfenweise $HClO_4$ zugegeben werden, wobei dauernd Wärme frei wird. Die Temperatur soll jedoch keinesfalls über 210° C ansteigen, andernfalls muß sofort die Überchlorsäurezugabe unterbrochen werden. War das Reaktionsgemisch genügend dünnflüssig, so kann die Temperatur ohne Schwierigkeiten zwischen 180 und 210° C gehalten werden. Am Ende des Aufschlusses (das heißt wenn weitere $HClO_4$-Zugabe keine Temperaturerhöhung mehr bewirkt) wird bis zum völligen Klarwerden der Lösung mit dem Bunsenbrenner weiter erhitzt und schließlich nach dem Abnehmen des Rückflußkühlers die überschüssige Säure abdestilliert.

Trennungsmethoden

Ausschütteln mit 8-Hydroxychinolin/$CHCl_3$: Man neutralisiert die Lösung gegen Methylorange und bringt das Volumen auf etwa 30 bis 40 ml. Dann gibt man 10 ml Hydrogenphthalatlösung von p_H 4,0 (40,84 g Kaliumhydrogenphthalat mit H_2O auf 1 l gelöst) und 5 ml Hydroxychinolinreagens (0,5%ige wäßrige Hydroxychinolinlösung, schwach essigsäurehaltig) zu. Besteht die Möglichkeit, daß die Lösung mehr als etwa 30 μg V enthält, so muß man

einige Minuten auf etwa 95° C erhitzen; andernfalls läßt man das Gemisch einige Minuten lang stehen und schüttelt dreimal mit je 5 ml $CHCl_3$ aus. Die organischen Schichten werden vereinigt und in einem kleinen Pt-Schälchen zur Trockne verdampft (hierbei bewährte sich die Saugglocke mit Heizkörperstativ nach *Gorbach*[81]). Zum Abdampfrückstand mischt man 0,20 g Na_2CO_3 zu, verkohlt die organische Substanz durch Erhitzen mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners und bringt dann die Soda mit kleiner Gebläseflamme zum Schmelzen. Durch Drehen und Neigen des Schälchens wird die innere Oberfläche mit der Schmelze bedeckt. Nach dem Erkalten löst man die Masse in wenig H_2O (Volumen des Wassers und weitere Arbeitsweise s. „Bestimmungsmethoden").

Ausschütteln mit Kupferron/$CHCl_3$: Die annähernd neutrale oder nur schwach saure Lösung wird auf ein Volumen von 30 bis 40 ml gebracht und mit 10 ml HCl-K-Hydrogenphthalatpuffer von p_H 2 (47 ml 0,1-n HCl + 53 ml 0,2-m K-Hydrogenphthalatlösung) und 5 ml Kupferronreagens (0,5%ige wäßrige Lösung, frisch hergestellt) versetzt. Es ist zweckmäßig, die Acidität mit einer Glaselektrode nachzuprüfen. Man läßt 1 Minute reagieren und schüttelt dreimal mit je 5 ml $CHCl_3$ aus. Die vereinigten organischen Phasen werden in einem kleinen Pt-Schälchen unter Zusatz von 2 bis 3 Tropfen konz. H_2SO_4 zur Trockne verdampft. Man raucht die Schwefelsäure weitgehend ab, gibt 0,20 g Na_2CO_3 zu und verfährt wie unter „Ausschütteln mit Hydroxychinolin" beschrieben.

Ausschütteln mit Pyrrolidindithiocarbamat/$CHCl_3$: Die Vanadiumlösung wird im Schütteltrichter gegen Methylorange neutralisiert und auf ein Volumen von 30 bis 40 ml gebracht. Man gibt 0,2 ml 2-n H_2SO_4, 10 ml K-Hydrogenphthalatpuffer von p_H 2 (s. oben) und 5 ml $CHCl_3$ zu. Nach Zugabe von 5 ml Reagens (0,5 g Pyrrolidindithiocarbamat + 4 ml 2-n NaOH mit H_2O auf 100 ml gelöst) schüttelt man sofort kräftig 1 Minute durch. Das Ausschütteln wird zweimal wiederholt, wobei jedesmal 5 ml $CHCl_3$ und 5 ml Reagens zugegeben werden. Die vereinigten $CHCl_3$-Phasen werden eingedampft; den Rückstand schmilzt man mit Soda wie oben beschrieben.

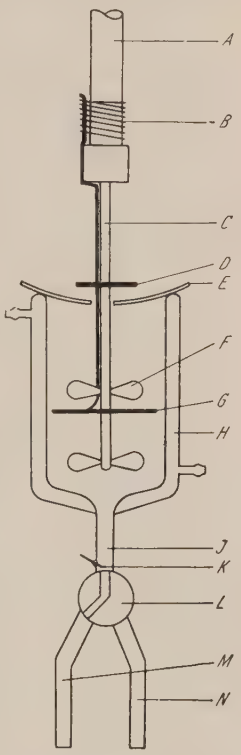


Abb. 19. Elektrolyse an der Hg-Elektrode. *A* Schaft des Luftrührwerkes; *B* Kupferdrahtlage; *C* Rührerschaft; *D* PVC-Scheibchen; *E* Uhrglas; *F* Doppelrührer; *G* Platinspirale; *H* Kühlmantel; *J* Zellenabfluß; *K* Platin-Strombrücke; *L* Y-Hahn; *M*, *N* Schenkel des Abflußrohres

Elektrolyse an der Hg-Kathode: Als Elektrolysengefäß dient ein zwecks Kühlung mit Doppelwandung versehenes Gefäß von zirka 250 ml Inhalt[82] (Abb. 19). Es ist darauf zu achten, daß die Bohrung des Ablaßhahnes einen Durchmesser von mindestens 4 mm aufweist, damit auch zähflüssige Amalgame abfließen können. Die Zelle enthält als Kathode etwa 30 ml Hg, als Anode im Abstand von 8 mm eine waagrecht darüberliegende Pt-Drahtspirale von zirka 4,5 cm ⌀, die mit einem Doppelrührer in fester Verbindung steht. Die Stromzuführung zur Pt-Anode kann über die Gleitlager eines Luftrührwerkes erfolgen. Das Elektrolytvolumen kann etwa 70 bis 150 ml betragen, die Rührgeschwin-

Tabelle 13

Probe		Einw. g	Aufschlußmethode	Anreicherungs- und Trennmethode	µg V geg.	µg V gef.	% V gefunden	% V berechnet	% Fehler
Erdöl	a	2,7	H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$	8-Hydroxychinolin, $CHCl_3$	—	30	0,0011	—	—
	b	2,9	dasselbe	dasselbe	50	83	0,0028	0,0028	0
	c	4,3	Halbnasse Veraschung mit H_2SO_4	Na-Diäthyldithiocarbaminat, $CHCl_3$	—	46	0,0011	—	—
	d	3,4	dasselbe	dasselbe	—	34	0,0010	—	—
	e	4,3	dasselbe	8-Hydroxychinolin, $CHCl_3$	—	43	0,0010	—	—
	f	3,3	dasselbe	dasselbe	—	33	0,0010	—	—
	g	5,7	dasselbe	dasselbe	50	96	0,0017	0,0019	— 10
Petrolkoks	a	5,0	Veraschung im O_2-Strom und anschließend Na_2CO_3-Aufschluß	dasselbe	—	430	0,0086	—	—
	b	5,0	dasselbe	dasselbe	50	488	0,0098	0,0096	+ 2
Graphit	a	5,0	dasselbe	dasselbe	—	330	0,0066	—	
	b	5,0	dasselbe	dasselbe	50	372	0,0074	0,0076	— 2,5
Buchenholz	a	4,0	H_2SO_4, HNO_3	dasselbe	—	3	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	—	—
	b	4,0	dasselbe	dasselbe	50	49	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	— 8

Ferrum reductum Zn, Cu, Mn As < 0,1% (Merck)	a	1,3	Lösen in verd. H_2SO_4. Nach Lösen mit HNO_3 oxydiert	Nach Eindampfen und Abtreiben der überschüssigen HNO_3 in H_2O gelöst und an der Hg-Kathode elektrolysiert. Mit Kupferron-$CHCl_3$ ausgeschüttelt	—	< 2	$< 1{,}5 \cdot 10^{-4}$	—	—
	b	0,5	dasselbe	dasselbe	50	47	0,0094	0,0100	— 6
	c	0,5	dasselbe	dasselbe	20	19	0,0038	0,0040	— 5
	d	0,68	dasselbe	Nach Eindampfen und Abtreiben der überschüssigen HNO_3 in zirka 20 ml 9- bis 10-n HCl gelöst und durch einen Austauscher (D 1 × 4, 8 × 230 mm, Cl^- 10-n) fließen gelassen. V im Durchlauf. Anreicherung mit Kupferron-$CHCl_3$	10	8	0,0012	0,0015	— 20
Stahl C = 0,2 Mn = 0,5 P = 0.01 S = 0,02 Si = 0,23 Cu = 0,06 Ni = 3,9 Mo = 0,4	a	1,0	dasselbe	Wie bei Ferrum reductum a	—	10	0,0010	—	—
	b	1,0	dasselbe	dasselbe	50	58	0,0058	0,0060	— 3
Al (99,5%) enthaltend: Cu, Si, Mg	a	1,0	Lösen in verd. H_2SO_4	Elektrolyse an der Hg-Kathode. Anreicherung mit Na-Diäthyldithiocarbamat	—	15	0,0015	—	—
	b	1,0	dasselbe	dasselbe	50	67	0,0067	0,0065	+ 3

(Fortsetzung der Tabelle 13)

Probe	Einw. g	Aufschlußmethode	Anreicherungs- und Trennmethode	µg V geg.	µg V gef.	% V gefunden	% V berechnet	% Fehler
Roh-phosphat a	2,16	Gelöst in HCl, Rückstand mit Na_2CO_3 aufgeschlossen und in HCl gelöst	Lösung mit Ammoniumcarbonat auf zirka p_H 2 abstumpfen, aufkochen und von ausfallendem Fe-Phosphat abfiltrieren. Mit Na-Acetat genau auf p_H 2 stellen und mit Kupferron und $CHCl_3$ ausschütteln. Noch vorhandenes Fe und Ti wird mit angereichert. Daher wurde mehrmals ausgeschüttelt und nach Eindampfen der Extrakte mit Na_2CO_3-Schmelze Ti und Fe von dem V getrennt	–	250	0,012	—	—
b	2,2	dasselbe	dasselbe	100	340	0,015	0,016	— 3
Pyrit a	1,1	Nach Abrösten $K_2S_2O_7$-Aufschluß	Lösen in verd. H_2SO_4; von $PbSO_4$ abfiltriert. Elektrolyse an der Hg-Kathode. Anreicherung mit Oxin	—	9	$8{,}2 \cdot 10^{-4}$	—	—
b	1,0	dasselbe	dasselbe	100	113	$1{,}13 \cdot 10^{-2}$	$1{,}09 \cdot 10^{-2}$	+ 4
Synthet. Gemisch. Vorwiegend Fe, Ca, Mg, Al. Ferner	0,13	—	Abrauchen mit H_2SO_4. Aufschluß mit $K_2S_2O_7$ und Lösen in verd. H_2SO_4. Nach Filtration an der Hg-Kathode elektrolysiert. Anreicherung: a) 8-Hydroxychinolin/$CHCl_3$	42	41	0,0315	0,0323	— 2

Cr(III), Co, Cu, Mn(II), Zn. Anionen: SO_4'', Cl', SiO_2				b) Kupferron/$CHCl_3$	42	43	0,0330	0,0323	+ 2
				c) Na-Diäthyldithiocarbamat/$CHCl_3$	42	40	0,0308	0,0323	— 4
SiO_2	a	0,4	Na_2CO_3	Abrauchen mit $HClO_4$ + HF. Rückstand mit Na-Carbonat aufschließen. Nach Lösen in verd. H_2SO_4 mit Oxin/$CHCl_3$ ausgeschüttelt	—	< 2	$< 5 \cdot 10^{-4}$	—	—
	b	0,4	dasselbe	dasselbe	50	50	0,013	0,013	0
Al_2O_3, TiO_2, Fe_2O_3 (synthet. Gemisch)	a	1,0	Na_2CO_3-Borax (3 : 1)	Nach Lösen der Schmelze in verd. H_2SO_4 an der Hg-Elektrode Fe abgeschieden; Ti mit H_2O_2 wieder oxydiert. Überschuß an H_2O_2 mit SO_2 wegnommen und nach Erwärmen mit $KMnO_4$ bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Anreicherung mit Na-Diäthyldithiocarbamat	—	< 4	$< 4 \cdot 10^{-4}$	—	—
	b	2,0	dasselbe	dasselbe	200	190	$0{,}95 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	— 5
	c	2,0	dasselbe	dasselbe	200	210	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	+ 5
Erdprobe (Ackerbodens Silikate + Carbonate)	a	1,0	Na_2CO_3	Schmelze mit Wasser digeriert und nach Filtration und mehrmaligem Nachwaschen des Niederschlages mit 1-n Na_2CO_3-Lösung Filtrat mit Oxin/$CHCl_3$ ausgeschüttelt	—	45	$4{,}5 \cdot 10^{-3}$	—	—

(Fortsetzung der Tabelle 13)

Probe		Einw. g	Aufschlußmethode	Anreicherungs- und Trennmethode	µg V geg.	µg V gef.	% V gefunden	% V berechnet	% Fehler
Erdprobe (Ackerboden; Silikate + Carbonate)	b	1,0	Wie bei a	Wie bei a	50	96	$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	$9{,}5 \cdot 10^{-3}$	+ 1
	c	1,0	HF, mit H_2SO_4 abgeraucht, Rückstand mit Na_2CO_3 aufgeschlossen	Lösen der Schmelze in verd. H_2SO_4 und von $CaSO_4$-Rückstand abfiltrieren. Elektrolysieren an der Hg-Kathode. Anreicherung erfolgte mit Kupferron/$CHCl_3$	—	47	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	—	—
Perchlorsäure + H_2SO_4 (1 : 1)	a	100	—	Oxin/$CHCl_3$ nach Abrauchen der Hauptmenge des Säuregemisches	—	< 3	$< 3 \cdot 10^{-6}$	—	—
	b	100	—	dasselbe	50	51	$5 \cdot 10^{-5}$	—	+ 2
Salzsole (NaCl)	a	60	—	Oxin/$CHCl_3$	—	< 2	$< 2 \cdot 10^{-6}$	—	—
	b	60	—	dasselbe	9	8	$1{,}36 \cdot 10^{-5}$	$1{,}43 \cdot 10^{-5}$	— 5
	c	600	—	dasselbe	—	< 2	$< 3 \cdot 10^{-7}$	—	—
	d	600	—	dasselbe	5	6	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	+ 12
	e	600	—	dasselbe	5	4	$7 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	— 20
Ti-Metall	a	0,36	Na_2CO_3	Na_2CO_3, Oxin/$CHCl_3$	—	< 5	$< 1 \cdot 10^{-3}$	—	—
	b	0,49	dasselbe	dasselbe	50	45	$9 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	— 10

digkeit zirka 100 Umdr./min. Sprühverluste werden durch ein durchbohrtes Uhrglas und ein PVC-Scheibchen am oberen Teil des Rührers weitgehend verhindert. Die Unterseiten von Uhrglas und Scheibchen werden während der Elektrolyse mehrfach abgespült. Der Elektrolyt soll außer H_2SO_4 keine weiteren Säuren enthalten; die Säurekonzentration stellt man ein, indem man die Lösung mit NaOH neutralisiert, bis ein bleibender Hydroxydniederschlag etwa vorhandener Metalle auftritt (bzw. bis die Lösung ungefähr neutral reagiert) und dann H_2SO_4 bis zu einer Konzentration von etwa 0,1- bis 0,5-n zugibt. Werden größere Metallmengen abgeschieden, so empfiehlt es sich, die im Laufe der Elektrolyse freigewordene Schwefelsäure mit etwas NaOH abzustumpfen. Man elektrolysiert mit 2 bis 3 A etwa 2 bis 6 Stunden lang je nach abzuscheidender Metallmenge.

Bestimmungsmethoden

Photometrische Bestimmung mit 8-Hydroxychinolin: s. S. 610.

Photometrische Bestimmung mit Phosphorwolframsäure: s. S. 612.

Polarographische Bestimmung: Die vanadiumhaltige Lösung soll ein Volumen von 2,0 ml mit einem Sodagehalt von 0,20 g aufweisen (nach den beschriebenen Sodaaufschlüssen im Anschluß an Trennungen durch Verteilung ist dies einfach durch Lösen in 2 ml H_2O zu erreichen). Sie wird in das Polarographiergefäß gefüllt. Man spült mit 1,4 ml 2-n H_2SO_4 nach und gibt diese ebenfalls in das Polarographiergefäß. Um Verluste durch Versprühen zu vermeiden, deckt man dieses ab, solange CO_2 entwickelt wird. Dann wird bei schräg gehaltenem Gefäß mit einem Glasstäbchen das restliche CO_2 aus der schwach sauren Lösung ausgerührt, die Lösung mit 1-n NaOH gegen Indikatorpapier (Universalindikator Merck) neutral getüpfelt und mit 1 ml Boratpuffer (75 ml Boratlösung* + 25 ml 0,1-n HCl) auf p_H 8,5 eingestellt. Man erwärmt kurz zur Zerstörung von Polysäuren, versetzt nach dem Abkühlen mit Tyloselösung und polarographiert von etwa — 0,8 bis — 1,8 V gegen die ges. Kalomelelektrode. Dann gibt man aus einer Mikromembranbürette[81] eine bekannte Vanadiummenge (als Natriumvanadat gelöst) zu und polarographiert nochmals.

In Tabelle 13 werden Beleganalysen für eine Anzahl von Substanzen gegeben. In der Mehrzahl der Fälle wurde zur Kontrolle der Richtigkeit des Ergebnisses die Analyse nach Zusatz einer bekannten Vanadiummenge wiederholt. Bei einigen Analysen wurde zur Nachprüfung der V-Gehalt auf einem anderen Wege nochmals bestimmt. Bei Übereinstimmung der nach mehreren Methoden erhaltenen Werte konnte man annehmen, daß beide Verfahren ohne größere Fehler arbeiten.

Wir danken Frl. *A. Kratz* und Herrn *H. Oeser* für Hilfe bei einem Teil der Versuche.

Zusammenfassung

Das Verhalten kleiner Vanadiummengen bei den gebräuchlichsten analytischen Operationen wird untersucht. Zur Abtrennung besonders geeignet erscheinen die Elektrolyse an der Hg-Kathode und das Aus-

* 12,405 g H_3BO_3 nach Sörensen + 100 ml 1-n NaOH mit H_2O auf 1 l gelöst.

schütteln der Vanadium-Hydroxychinolin-, der Kupferron- oder der Dithiocarbamatverbindungen. Als Bestimmungsmethode wird die Polarographie in schwach alkalischem Boratpuffer wegen geringer Störungen und hoher Empfindlichkeit bevorzugt. Durch Kombination geeigneter, je nach Analysensubstanz auszuwählender Aufschluß-, Trennungs- und Bestimmungsmethoden lassen sich in praktisch allen vorkommenden Substanzen Vanadiumspuren bis herab zu etwa $10^{-4}\%$, in günstigen Fällen bis zu etwa $10^{-7}\%$ quantitativ bestimmen. Durch Auswahl empfindlicherer Bestimmungsmethoden können möglicherweise noch kleinere Konzentrationen erfaßt werden.

Summary

The behavior of slight amounts of vanadium in the ordinary analytical operations was studied. For separation, electrolysis on the Hg-cathode and extraction of the vanadium hydroxyquinoline- or dithiocarbamate compounds seem to be most suitable. As a method of determination, preference is given to polarography in weak alkaline borate buffer because of less interference and higher sensitivity. By combining suitable methods, to be selected according to the sample being analyzed, for the decomposition, separation, and determination, it is possible to make quantitative measurements, in practically all materials that will be met, of traces of vanadium down to around $10^{-4}\%$, in favorable instances to about $10^{-7}\%$. Even still lower concentrations might possibly be taken care of by selecting more sensitive determination methods.

Résumé

Recherches sur le comportement de petites quantités de vanadium dans les opérations analytiques les plus courantes. Il apparaît que les méthodes de séparation les mieux appropriées sont l'électrolyse sur cathode de mercure et la précipitation sous forme de composés de l'hydroxyquinoléine, du cupferron ou du dithiocarbamate. La méthode de dosage la plus appropriée est la polarographie en tampon boracique faiblement alcalin car les effets perturbateurs y sont peu importants et la sensibilité en est très élevée. En associant, suivant la substance analysée, des méthodes choisies d'attaque, de séparation et de dosage, il est possible de déterminer des traces de vanadium pratiquement en présence de toutes substances jusqu'à une limite inférieure de $10^{-4}\%$ qui peut être abaissée dans les cas favorables jusqu'à environ 10^{-7} pour 100. Par le choix de méthodes de dosage plus sensibles, il est d'ailleurs possible de déterminer des concentrations encore plus faibles.

Literatur

[1] *W. F. Hillebrand*, U. S. Geol. Survey Bull. No. 78, 43 (1891).

[2] *W. Fischer, W. Dietz, K. Brünger* und *H. Grieneisen*, Angew. Chem. **49**, 719 (1936).

[3] *E. Krech*, Ukrain. Chem. J. **11**, Wiss. Teil 28 (1936); durch Chem. Abstr. **30**, 4783 (1936).

[4] *H. Flood* und *N. R. Ostergaard*, Kgl. Norske Vidensk. Selsk., Forh. **14**, 21 (1941); durch Chem. Abstr. **37**, 2673 (1943).

[5] Vgl. z. B. *L. Hertelendi*, Z. analyt. Chem. **128**, 115 (1948).

[6] *J. H. Karchner* und *E. L. Gunn*, Analyt. Chemistry **24**, 1733 (1952).

[7] *L. O. Morgan* und *S. E. Turner*, Analyt. Chemistry **23**, 978 (1951).

[8] Vgl. *O. I. Milner*, *J. R. Glass*, *J. P. Kirchner* und *A. N. Yurick*, Analyt. Chemistry **24**, 1728 (1952).

[9] *F. Ehrenberger*, Diss. Graz 1953; vgl. auch *E. Kahane*, Österr. Chem.-Ztg. **55**, 209 (1954).

[10] *R. Montequi* und *M. Gallego*, An. soc. españ. física quím. **32**, 134 (1934); durch Chem. Abstr. **28**, 3409 (1934).

[11] *E. B. Sandell*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **8**, 336 (1936).

[12] *J. M. Bach* und *R. A. Trelles*, An. asoc. quím. argent. **28**, 111 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 545 (1941).

[13] *Yukio Murakami*, Bull. Chem. Soc. Japan **23**, 153 (1950); durch Chem. Abstr. **45**, 8396 (1951).

[14] *J. Aubry* und *G. Laplace*, Bull. soc. chim. France **18**, 204 (1951).

[15] *H. J. Bielig*, *E. Bayer*, *L. Califano* und *L. Wirth*, Publ. staz. zool. Napoli **25**, 26 (1954).

[16] *N. A. Talvitie*, Analyt. Chemistry **25**, 604 (1953).

[17] *K. Sugawara*, *M. Tanaka* und *H. Naitô*, Bull. Chem. Soc. Japan **26**, 417 (1953); durch Z. analyt. Chem. **144**, 203 (1955).

[18] *I. M. Gottlieb*, *J. F. Hazel* und *W. M. McNabb*, Analyt. Chim. Acta **11**, 376 (1954).

[19] *F. H. Pollard*, *G. Nickless* und *A. J. Banister*, Analyst **81**, 577 (1956).

[20] *Küster-Thiel-Fischbeck*, Logarithmische Rechentafeln, 68. bis 73. Aufl. Berlin: De Gruyter. 1956.

[21] *E. B. Sandell*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **13**, 844 (1941).

[22] *Th. Moeller*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 270 (1943).

[23] *C. H. R. Gentry* und *L. G. Sherrington*, Analyst **75**, 17 (1950).

[24] *Th. Moeller* und *A. J. Cohen*, Analyt. Chemistry **22**, 686 (1950).

[25] *G. Gorbach* und *F. Pohl*, Mikrochem. **38**, 258 (1951).

[26] *D. Bertrand*, Bull. soc. chim. biol. **23**, 391 (1941); Bull. soc. chim. France **9**, 128 (1942).

[27] *N. H. Furman*, *W. B. Mason* und *J. S. Pekola*, Analyt. Chemistry **21**, 1325 (1949).

[28] *S. H. Simonsen*, Analyt. Chim. Acta **7**, 33 (1952).

[29] *C. C. Miller* und *R. A. Chalmers*, Analyst **78**, 686 (1953).

[30] *K. Gleu* und *R. Schwab*, Angew. Chem. **62**, 320 (1950).

[31] *Ju. A. Tschernickow* und *B. M. Dobkina*, Zavod. Lab. **15**, 1143 (1949); **16**, 402 (1950).

[32] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **143**, 182 (1954).

[33] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **144**, 165 (1955).

[34] *A. Stetter* und *H. Exler*, Naturwiss. **42**, 45 (1955).

[35] *L. Erdey*, *K. M. Vigh* und *L. Mazor*, Magyar Kém. Folyóirat **60**, 79 (1954); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **4**, 259 (1954); durch Chem. Abstr. **49**, 10122 (1955).

[36] *K. Scharrer* und *G. K. Judel*, Z. analyt. Chem. **156**, 340 (1957).

[37] *H. Malissa* und *F. F. Miller*, Mikrochem. **40**, 63 (1953); *F. F. Miller*, *K. Gedda* und *H. Malissa*, Mikrochem. **40**, 373 (1953).

[38] *G. B. Jones*, Analyt. Chim. Acta **17**, 254 (1957).

[39] *A. E. Martin*, Analyt. Chemistry **25**, 1260 (1953).

[40] *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **142**, 414 (1954).

[41] *N. Strafford, P. F. Wyatt* und *F. G. Kershaw*, Analyst **70**, 232 (1945); **78**, 624 (1953).

[42] *S. T. Payne*, Analyst **77**, 278 (1952).

[43] *P. L. Willmott* und *F. J. Raymond*, Analyst **75**, 24 (1950).

[44] *R. J. Lacoste, M. H. Earing* und *S. E. Wiberley*, Analyt. Chemistry **23**, 871 (1951).

[45] *F. A. Pohl*, Z. analyt. Chem. **142**, 19 (1954).

[46] *A. S. Bhaduri* und *P. Rây*, Science and Culture (India) **18**, 97 (1952); durch Chem. Abstr. **47**, 2636 (1953).

[47] *A. K. Das Gupta* und *M. M. Singh*, J. Sci. Ind. Research (India) **11 B**, 268 (1952); durch Chem. Abstr. **47**, 10405 (1953).

[48] *W. M. Wise* und *W. W. Brandt*, Analyt. Chemistry **27**, 1392 (1955).

[49] *A. S. Bhaduri* und *P. Rây*, Z. analyt. Chem. **151**, 109 (1956); **154**, 103 (1957).

[50] *J. F. Flagg* und *N. H. Furman*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 663 (1940).

[51] Vgl. z. B. *I. A. Maxwell* und *R. P. Graham*, Chem. Rev. **46**, 471 (1950).

[52] *R. Bock* und *K.-G. Hackstein*, Z. analyt. Chem. **138**, 339 (1953).

[53] *J. Eeckhout* und *A. Weynants*, Analyt. Chim. Acta **15**, 145 (1956).

[54] *F. Burriel-Martí, E. Fernández-Caldas* und *I. Ramírez-Muñoz*, An. real. soc. españ. fís. quím. **48 B**, 59 (1952).

[55] *Ju. W. Moratschewski* und *M. N. Gordejewa*, Nachr. d. Leningrader Univ. **10**, Nr. 11 (Ser. Math., Phys. Chem.), Nr. 4, 139 (1955); durch Chem. Zbl. **1957**, 1262.

[56] *S. Uno* und *T. Inokuma*, J. Chem. Soc. Japan **54**, 758 (1951); durch Chem. Abstr. **47**, 7940 (1953).

[57] N. V. Philips Gloeilampenfabrieken B. P. 744950 (1952).

[58] Vgl. *M. H. Kurbatov, Fu-Chun Yu* und *J. D. Kurbatov*, J. Chem. Physics **16**, 87 (1948); vgl. auch *A. C. Wahl* und *N. A. Bonner*, Radioactivity Applied to Chemistry. New York: Wiley. 1951. S. 119.

[59] *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley. 1952.

[60] *K. A. Kraus, F. Nelson* und *G. W. Smith*, J. Physic. Chem. **58**, 11 (1954); *K. A. Kraus* und *G. E. Moore*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1457 (1953); *D. Jentzsch* und *I. Frotscher*, Z. analyt. Chem. **144**, 17 (1955); *D. Jentzsch* und *I. Pawlik*, Z. analyt. Chem. **146**, 88 (1955).

[61] *H.-J. Bielig* und *E. Bayer*, Ann. Chem. **584**, 96 (1953).

[62] *H. H. Willard* und *P. Young*, Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. **20**, 764 (1928).

[63] *A. P. Winogradow*, C. r. acad. sci. URSS. **1931 A**, 249.

[64] *E. R. Wright* und *M. G. Mellon*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 251 (1937).

[65] *G. Thanheiser* und *J. Willems*, Arch. Eisenhüttenwesen **13**, 73 (1939).

[66] *M. v. Stackelberg, P. Klinger, W. Koch* und *E. Krath*, Arch. Eisenhüttenwesen **13**, 249 (1939).

[67] *M. Vořišková*, Coll. trav. chim. Tchéchoslovaquie **11**, 580 (1939).

[68] *J. E. Page* und *F. A. Robinson*, Analyst **68**, 269 (1943).

[69] *J. J. Lingane*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 182 (1945).

[70] *J. J. Lingane* und *L. Meites*, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1882 (1947).

[71] *J. J. Lingane* und *L. Meites*, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1021 (1947).

[72] *J. J. Lingane* und *L. Meites*, Analyt. Chemistry **19**, 159 (1947).

[73] *R. D. Feltham* und *E. L. Martin*, Analyt. Chemistry **25**, 1935 (1953).

[74] *R. L. Pecsok* und *R. S. Juvet*, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1202 (1953).
[75] *E. P. Parry* und *M. G. Yakubik*, Analyt. Chemistry **26**, 1294 (1954).
[76] *L. E. Reichen*, Analyt. Chemistry **26**, 1302 (1954).
[77] *I. M. Kolthoff* und *P. T. Toren*, Analyt. Chemistry **26**, 1361 (1954).
[78] *J. Filipović, Z. Hahl, Z. Gašparac* und *V. Klemenčič*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2074 (1954).
[79] *K. Micka* und *A. Tockstein*, Chem. Listy **48**, 648 (1954).
[80] *O. H. Müller*, J. Chem. Education **18**, 320 (1941).
[81] *G. Gorbach*, Mikrochemisches Praktikum. Berlin: Springer-Verlag. 1956.
[82] Vgl. *P. Klinger*, *W. Koch* und *G. Blaschczyk*, Angew. Chem. **53**, 537 (1940); *S. E. Q. Ashley*, Analyt. Chem. **22**, 1379 (1950).

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

Nachweis und quantitative Erfassung cyklischer Aldehyde mit 4-Aminoantipyrin

Von

O. Manns und S. Pfeifer

Mit 20 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Dezember 1957)

4-Aminoantipyrin reagiert mit Aldehyden unter Bildung sogenannter Schiffscher Basen, die sich teilweise durch Schwerlöslichkeit in Wasser oder Wasser-Alkohol-Mischungen auszeichnen. So stellten *Knorr* und *Stolz*[1] zur Charakterisierung dieser Verbindung eine Reihe von Reaktionsprodukten mit Aldehyden her. Bei präparativen Arbeiten mit 4-Aminoantipyrin wurde nun beobachtet, daß es sich gegenüber aliphatischen und cyklischen Aldehyden ganz allgemein durch ein unterschiedliches Reaktionsvermögen auszeichnet. Während aliphatische Aldehyde lediglich aus konz. Lösungen als Schiffsche Basen abgeschieden werden, bilden cyklische Aldehyde bereits aus erheblichen Verdünnungen gut kristallisierende Reaktionsprodukte mit scharfem Schmelzpunkt. Dadurch ist die Möglichkeit der Unterscheidung cyklischer und aliphatischer Aldehyde gegeben. Dies erscheint besonders deshalb von Interesse, weil die Mehrzahl der gebräuchlichen Aldehydreagenzien (Hydrazin, Phenylhydrazin, Nitrophenylhydrazin, Semicarbazid usw.) sowohl aliphatische als auch cyklische Aldehyde aus verd. Lösungen abzuscheiden vermag. Darüber hinaus können die Kondensationsprodukte mit 4-Aminoantipyrin nach der Abtrennung leicht über die Aminoantipyrinkomponente einer quantitativen photometrischen Bestimmung zugänglich gemacht werden. 4-Aminoantipyrin reagiert nämlich mit Phenolen in alkalischer Lösung in Gegenwart eines Oxydationsmittels unter Bildung von Indophenolen, wie *Emerson*[2] zeigen konnte.

Daher wurde eine Anzahl von Kondensationsprodukten des 4-Aminoantipyrins mit carbo- und heterocyklischen Aldehyden hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser oder Wasser-Alkohol-Mischungen sowie ihrer Kristall-

Abb. 1—6: Abb. 1. Benzaldehyd ca. 200×; Abb. 2. Salizylaldehyd ca. 120×; Abb. 3. p-Hydroxybenzaldehyd ca. 200×; Abb. 4. o-Nitrobenzaldehyd ca. 70×; Abb. 5. m-Nitrobenzaldehyd ca. 200×; Abb. 6. p-Nitrobenzaldehyd ca. 300×

Abb. 7—12: Abb. 7. Dimethylaminobenzaldehyd ca. 150×; Abb. 8. Anisaldehyd ca. 70×; Abb. 9. Piperonal ca. 70×; Abb. 10. Vanillin ca. 70×; Abb. 11. Furfurol ca. 300×; Abb. 12. o-Phthaldialdehyd ca. 100×

form und ihres Schmelzpunktes überprüft. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Empfindlichkeit der Reaktion in etwa derjenigen mit Phenylhydrazin und Semicarbazid entspricht.

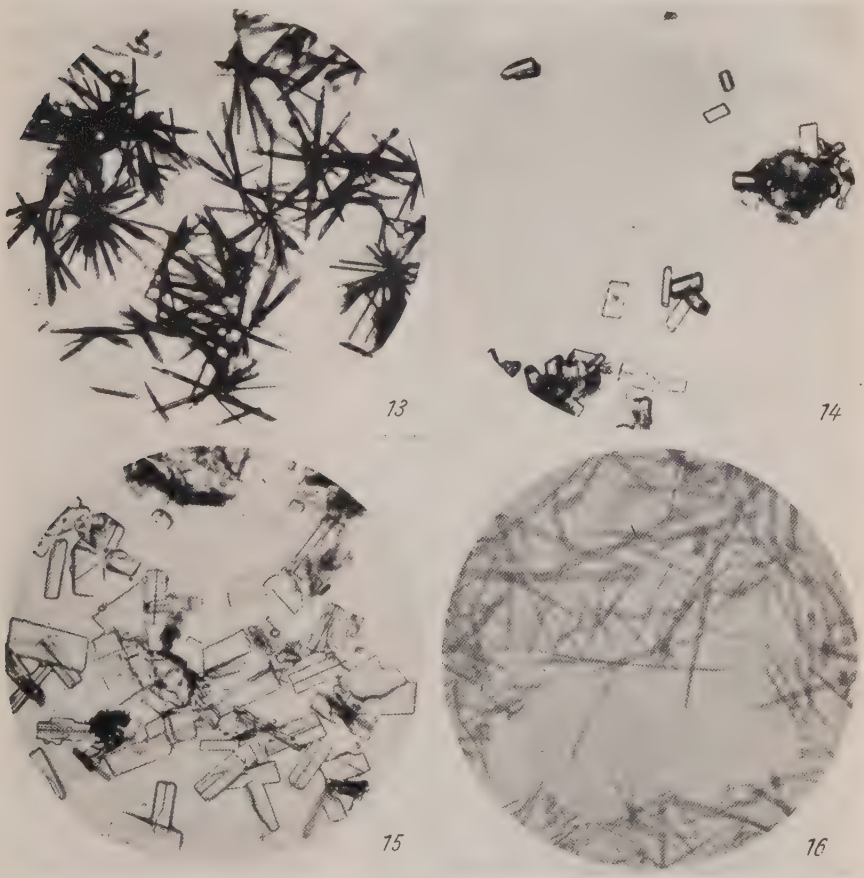


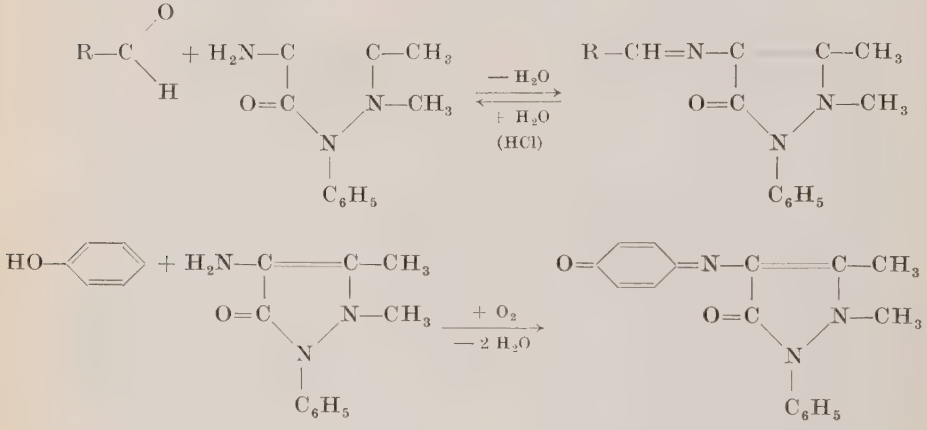
Abb. 13—16: Abb. 13. Pyridin-2-aldehyd ca. 50×; Abb. 14. Pyridin-3-aldehyd ca. 200×; Abb. 15. Pyridin-4-aldehyd ca. 200×; Abb. 16. 2,6-Pyridindialdehyd ca. 200×

Die entstehenden Niederschläge weisen im allgemeinen charakteristische Kristallformen auf und kristallisieren mitunter besser als Hydrazone und Semicarbazone. Sie besitzen schließlich scharfe Schmelzpunkte. o-Phthaldialdehyd und 2,6-Pyridin-dialdehyd reagierten jeweils nur mit einer Aldehydgruppe unter den Bedingungen der angegebenen Arbeitsweise. Zahlreiche überprüfte aliphatische Aldehyde und cyklische Verbindungen mit Aldehydgruppen in der Seitenkette (z. B. Zimtaldehyd)

lassen sich dagegen erst aus mehrhundertfacher Konzentration durch 4-Aminoantipyrin zur Abscheidung bringen.

Ebensowenig werden Fällungen mit Ketonen, sowohl cyklischen als auch aliphatischen, erhalten (untersucht wurden unter anderem Aceton, Benzophenon, Benzil, Methylhexylketon, Tetramethyl-4,4′-diaminophenon). Es sei noch erwähnt, daß sich die Abscheidung schwierig zu reinigender Aldehyde mit 4-Aminoantipyrin bei präparativen Arbeiten bestens bewährt hat.

Die quantitative Erfassung cyklischer Aldehyde beruht, wie schon erwähnt, auf deren Abscheidung mit 4-Aminoantipyrin und dessen nachfolgender photometrischer Bestimmung. Hierzu wird das Kondensationsprodukt mit Salzsäure in die Komponenten zerlegt und der Anteil des 4-Aminoantipyrins nach einer kürzlich publizierten Vorschrift[3] erfaßt.



Experimenteller Teil

Mikrochemischer Nachweis cyklischer Aldehyde

Zum Nachweis der in Tabelle 1 angeführten Aldehyde bewährte sich nachstehende Arbeitsvorschrift.

Etwa 1 ml einer neutralen Lösung eines zu untersuchenden Aldehyds in Wasser oder 50%igem Äthanol (je nach Löslichkeit des Aldehyds), die entsprechend der Grenzkonzentration Mengen von 0,05 bis 0,5 mg Aldehyd enthalten soll, wird mit etwa 1 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von 4-Aminoantipyrin versetzt. Die kristallinen Kondensationsprodukte scheiden sich im allgemeinen nach wenigen Minuten ab. Bei einigen Aldehyden empfiehlt es sich, die Kristallisation durch Reiben mit dem Glasstab an der Reagensglaswand anzuregen. Der Niederschlag wird unter dem Mikroskop untersucht (Abb. 1 bis 19). Zur weiteren Charak-

terisierung stellt man sich eine etwas größere Menge des Kondensationsproduktes her, kristallisiert dieses aus Alkohol um und bestimmt den Schmelzpunkt (vgl. Tabelle 1). Bei Ausführung als Mikroreaktion auf dem Objektträger können in den meisten Fällen noch wenige μg Aldehyd nachgewiesen werden.

Quantitative Erfassung cyklischer Aldehyde

Mit nachfolgender Vorschrift ließen sich eine Anzahl cyklischer Aldehyde im Halbmikromaßstab bestimmen.

2 ml einer Lösung des zu untersuchenden Aldehyds (nicht weniger als in Tabelle 1 angegeben) in Wasser oder 50%igem Äthanol werden in einem Reagensglas mit 1 ml einer 5%igen wäßrigen Lösung von 4-Aminoantipyrin versetzt und etwa 3 Stunden lang verschlossen stehen gelassen. Nach dieser Zeit sammelt man das auskristallisierte Kondensationsprodukt auf einem Glasfiltertiegel G 3 und wäscht portionsweise mit 20 ml dest. Wasser nach. Anschließend wird die Vorlage ausgewechselt, der Niederschlag in 10 ml siedend heißer n Salzsäure gelöst, der Filtertiegel mit etwa 20 ml Wasser nachge-

Abb. 17—19. Abb. 17. 6-Methyl-pyridin-2-aldehyd ca. 50×; Abb. 18. Chinolin-2-aldehyd ca. 50×; Abb. 19. Chinolin-4-aldehyd ca. 200×

waschen und die gesamte Lösung unter Nachwaschen der Vorlage mit Wasser in einen 100-ml-Meßkolben übergeführt. Sodann versetzt man die Lösung mit 10 ml n Natronlauge und füllt nach Zusatz von 30 ml $^1/_{15}$-m Dinatriumphosphatlösung mit Wasser bis zur Marke auf. 5 ml dieser Lösung werden schließlich mit 3 ml Aceton und je 1 ml 1%iger Phenollösung und 10%iger Kaliumhexacyanoferrat (III)-Lösung versetzt. Die Farbintensität wird nach 5 Minuten gegen eine in gleicher Weise bereitete Blindprobe mittels eines geeigneten Photometers gemessen (500 nm, 1- oder 0,5-cm-Küvette).

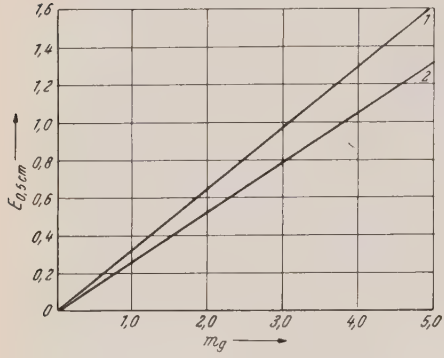


Abb. 20. Eichkurven für Benzaldehyd (*1*) und Vanillin (*2*) (500 nm; 0,5-Küvetten)

Tabelle 1. Grenzkonzentrationen und Schmelzpunkte von Kondensationsprodukten verschiedener cyklischer Aldehyde mit 4-Aminoantipyrin*

Aldehyd	Grenzkonzentration	Schmelzpunkt	Mindestmenge für quantitative Erfassung (mg)
Benzaldehyd	1 : 10000	174°	1
o-Hydroxybenzaldehyd (Salicylaldehyd)	3 : 10000	198°	
p-Hydroxybenzaldehyd	1 : 10000	227°	1
o-Nitrobenzaldehyd	1 : 10000	212°	1
m-Nitrobenzaldehyd	5 : 100000	216°	0,5
p-Nitrobenzaldehyd	5 : 100000	252°	0,5
Dimethylaminobenzaldehyd	1 : 10000	217°	1,0
Anisaldehyd	2 : 10000	166—167,5°	
Piperonal	1 : 10000	234°	2
Vanillin	8 : 100000	217° (Zers.)	1
Furfurol	7 : 100000	210°	1
o-Phthalyldialdehyd	3 : 10000	171°	
Pyridin-2-aldehyd	4 : 10000†	163°	
Pyridin-3-aldehyd	8 : 100000†	203°	2
Pyridin-4-aldehyd	5 : 10000	238°	2
2,6-Pyridindialdehyd	1 : 10000	212°	0,5
6-Methyl-pyridin-2-aldehyd	1 : 10000†	168,5°	
Chinolin-2-aldehyd	3 : 10000	221°	2
Chinolin-4-aldehyd	3 : 100000	269°	1

* Der Firma Dr. F. Raschig GmbH., Ludwigshafen a. Rhein, wird auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der Pyridin- und Chinolinaldehyde gedankt.

† Wäßrige Lösung.

Die in Tabelle 1 ohne Erfassungsgrenze angegebenen Aldehyde lassen sich erst in stärker konz. Lösungen einer quantitativen Bestimmung zuführen.

Fräulein *I. Neupert* wird auch an dieser Stelle für ihre stets zuverlässige Mitarbeit gedankt.

Zusammenfassung

Zahlreiche cyklische Aldehyde lassen sich mit Hilfe von 4-Aminoantipyrin aus erheblich verd. Lösungen als Schiffsche Basen abscheiden. Eine Arbeitsvorschrift zur mikrochemischen Identifizierung dieser Aldehyde wird gegeben. Gleichzeitig erfolgt die Beschreibung einer Methode zur quantitativen photometrischen Bestimmung der Aldehyde über die Aminoantipyrinkomponente im Halbmikromaßstab.

Summary

Many cyclic aldehydes can be precipitated from rather dilute solutions as Schiff bases with the aid of 4-amino-antipyrine. A procedure for the microchemical identification of these aldehydes is given. There is also provided at the same time a description of a method, on the semimicro scale, for the quantitative determination of the aldehydes via the aminoantipyrine components.

Résumé

Il est possible de séparer de nombreux aldéhydes cycliques de solutions très diluées sous forme de bases de Schiff à l'aide de l'amino-4-antipyrine. Description d'un mode opératoire pour l'identification microchimique de cet aldéhyde. L'auteur décrit ensuite une méthode de semimicrodosage quantitatif de l'aldéhyde par photométrie sur le composé de l'amino-antipyrine.

Literatur

[1] *L. Knorr* und *F. Stolz*, Ann. Chem. **293**, 58 (1896).
[2] *E. Emerson*, J. Org. Chem. **8**, 417 (1943).
[3] *S. Pfeifer* und *O. Manns*, Pharmazie **12**, 401 (1957).

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Medizinischen Akademie in Białystok, Polen

Der papierchromatographische Nachweis von ϵ-Caprolactam neben ϵ-Aminocapronsäure

Von

Kazimierz Czerepko

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Dezember 1957)

In der Literatur zeigt sich in letzter Zeit steigendes Interesse für die chromatographische Analyse der ε-Aminocapronsäure. Die Anwendung dieser Methode ermöglichte unter anderem die Identifizierung einer ganzen Reihe von Polyamiden: Polymeren und Copolymeren des Caprolactams[1–5].

In der uns zugänglichen Literatur haben wir nur einige Veröffentlichungen über die papierchromatographische Bestimmung des Caprolactams gefunden. Nach *Zahn* und *Rexroth*[6] werden die Caprolactamflecken mit Hilfe der direkten Chlorierung und nachfolgender Behandlung mit Ammoniak und o-Tolidin/KJ sichtbar gemacht.

Fast gleichzeitig wurde von uns[7–9] und von *Franc*[10,11] zur Identifizierung des Caprolactams Kaliumwismutjodidlösung angewandt. Man kann auch das Caprolactam in die ε-Aminocapronsäure überführen und diese dann mit Ninhydrin nachweisen[7,9,10], jedoch gestattet dies nicht, die beiden Substanzen gleichzeitig und nebeneinander zu bestimmen. Die unten beschriebene Methode erlaubt einen direkten Nachweis kleiner Mengen von Caprolactam neben ε-Aminocapronsäure auf einem Chromatogramm.

Diese Methode erwies sich auch als sehr vorteilhaft zur Reinheitsprüfung der von uns erhaltenen Arsenat- und Phosphatderivate des Caprolactams[12]. Es wurde nämlich festgestellt, daß diese mit den Produkten der Hydrolyse des Caprolactams verunreinigt waren.

In Anlehnung an frühere Arbeiten[7,8] zum Nachweis des Caprolactams und seiner Derivate wurden neben modifizierter Kaliumwismutjodidlösung auch Joddampf oder Jodlösung sowie verd. Kaliumplatinjodid-

lösung angewandt. Die ε-Aminocapronsäure wurde mit Hilfe von Ninhydrin nachgewiesen. Die Anwesenheit dieser Säure haben wir auch wie *Zahn*[1] und *Clasper*[4] durch die Fluoreszenz im UV-Licht bestätigt. Die ε-Aminocapronsäure kann man auch mit dem Sanger-Pauly-Reagens[1,5,10] oder mit Methylrot in Boratpufferlösung[4] identifizieren, sowie auch als 2,4-Dinitrophenylderivat chromatographieren[1,13].

Arbeitsmethode

Caprolactam, ε-Aminocapronsäure, ihre Mischungen und Derivate wurden in 1- bis 2%iger wäßriger Lösung in der Menge von 2 bis 4 µl auf Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 aufgetragen. Es wurde aufsteigend chromatographiert. Die Papierstreifen blieben zirka 2 bis 3 Stunden in den Glaskammern bei 20 ± 2° C. Die Lösungsfront durchlief während dieser Zeit 10 bis 15 cm; dies genügt zur guten Trennung der Substanzen.

Die Chromatogramme wurden bei Zimmertemperatur getrocknet und dann mit den Reagenzien besprüht. In den untersuchten Lösungen (Tabelle 2) waren die R_f-Werte des Caprolactams größer als 0,80 und die der ε-Aminocapronsäure niedriger als 0,60; deshalb konnte man das obere Feld des Chromatogramms mit Kaliumwismutjodid und das untere mit einer Ninhydrinlösung besprühen, um beide Substanzen auf einem Chromatogramm zu erfassen.

Nachträglich wurde festgestellt, daß mit Kaliumwismutjodidlösung gesättigtes Filterpapier wie bei der Alkaloidanalyse[14] als Indikatorpapier dienen kann. Ein Tropfen saurer Caprolactamlösung, auf das Indikatorpapier aufgetragen, bildet rote Flecke.

Nachweisreagenzien

Ninhydrinlösung wurde nach *Barrollier*[15] hergestellt:

Cadmiumchlorid	75	mg
Wasser	6	ml
Eisessig	0,3	ml
Aceton	100	ml
Ninhydrin	2	g

Dieses Reagens erlaubt auch die quantitative Auswertung der Aminosäurechromatogramme. Nach 24 Stunden sind Aminosäureflecken maximal angefärbt.

Kaliumwismutjodidlösung. Verschiedene Modifikationen dieses Reagens, die für die papierchromatographische Analyse von Alkaloiden als sogenanntes Dragendorffsches Reagens benutzt werden, erwiesen sich für Caprolactam als wenig empfindlich. Deshalb wurde ein von *Lüdy-Tenger*[16] beschriebenes Reagens angewandt. Papierchromatogramme, die

Tabelle 1. R_f-Werte von ε-Aminocapronsäure in verschiedenen Lösungsmitteln

Chromatographiergemisch	Zeit in Std.	R_f-Werte	Papiersorte	Methode	Literatur
Butanol mit Wasser gesättigt		0,05	Whatman 1	absteigend	25
	2	0,06	,,	aufsteigend	25
Benzylalkohol mit Wasser gesättigt	3	0,09	,,	,,	25
Tetrahydrofuran + 10% H_2O	$^1/_2$	0,15	,,	,,	25
Collidin-Lutidin [+ Spuren $NH(C_2H_5)_2$]		0,19			23
Collidin-Lutidin (1 : 1) mit Wasser gesättigt [+ $NH(C_2H_5)_2$]		0,35	,,	,,	25
Collidin-Wasser		0,21			26
		HCl: 0,21			26
Propanol-Wasser (50 : 10)	20	0,24	,,	,,	22
Butanol-Eisessig-Wasser (200 : 13 : 43)	14	0,27	,,	absteigend	10
		HCl: 0,61	,,	,,	10
Propanol-NH_3 (d = 0,88)-Wasser (6 : 3 : 1)	7	HCl: 0,47—0,52	,,		4
		0,48	S. & S. 2043a	aufsteigend	2
		0,61	Whatman 1	,,	2
		0,53	S. & S. 2043b	,,	5
Sek. Butanol-Ameisensäure (88%)-Wasser (75 : 15 : 10)	4	0,50—0,60	Whatman 1	,,	1
		0,45	S. & S. 2043b		3
		DNP: 1,0	Whatman 1		1
Butanol mit Wasser gesättigt + 10% Eisessig	2	0,50	,,	,,	25
Säuremischung nach *Rosebeek*[28]	$1^1/_2$	0,59	,,	,,	25
Phenol-Wasser (80 : 20)		0,85	S. & S. 2043b		3
Phenol mit Wasser gesättigt		0,86			23
	3	0,90	Whatman 1	,,	25
Propanol (d = 0,813)-Eisessig-Kerosin (20 : 6 : 100)		DNP: 1,0	,,		13

HCl = Hydrochlorid; DNP = Dinitrophenylderivat.

mit diesem Reagens entwickelt wurden, gaben rote Flecke der komplexen Verbindung des Caprolactams und seiner Derivate; der Untergrund der Papierstreifen blieb gelb.

Das Reagens wurde in folgender Weise hergestellt:

Wismutsubcarbonat 0,7 g
Konz. Salzsäure ... 1,5 ml
Kaliumjodid ..... 4,0 g
Wasser .....10,0 ml

Die Lösung wurde mit Methanol auf 100 ml verdünnt und mit 0,1 g Natriumhypophosphit versetzt. Nach 2 bis 3 Stunden wurde der Niederschlag von der Lösung abgetrennt. Bei Aufbewahrung in dunklen Flaschen bleibt die Lösung längere Zeit unverändert. Die Zugabe kleiner Mengen von Natriumhypophosphit verhindert die Ausscheidung von freiem Jod[17] auf den Papierstreifen und verändert nach einiger Zeit die Anfärbung der roten Caprolactamflecken nach schwarz.

Zur Entwicklung der Chromatogramme hat man auch Joddampf, alkoholische Jodlösungen[18] und nach *Munier*[19] hergestellte Kaliumplatinjodidlösung angewandt. Diese Reagenzien sind weniger empfindlich. Bei Anwendung von

Tabelle 2. R_f-Werte von ε-Aminocapronsäure und Caprolactam (Whatman-Papier Nr. 1, aufsteigend)

Chromatographiergemisch	Zeit in Std.	R_f-Werte ε-Acs.	R_f-Werte Clm.	
Butanol-Wasser (86 : 14)	2	0,02	0,83	(A)
Propanol-Wasser (50 : 10)[22]	2	0,13	0,89	(B)
Butanol-Aceton-Wasser (10 : 10 : 5)[21]	2	0,13	0,88	
Butanol-Propanol-Wasser (10 : 10 : 5)	2	0,10	0,87	(D)
Butanol-Äthanol-Wasser (10 : 10 : 5)[21]	2	0,28	0,88	(E)
Butanol-Methanol-Wasser (10 : 10 : 5)[21]	2	0,38	0,86	(F)
Butanol-konz. Salzsäure-Wasser (100 : 20 : 38)[27]	2	0,43	0,89	
Butanol-Eisessig-Wasser (10 : 2 : 5)	2	0,49	0,87	
Propanol-Eisessig-Wasser (7 : 1 : 2)	2	0,64	0,86	
Cyklohexan-Eisessig-Propanol (9 : 2 : 0,5)	5	—	0,37	nach *Franc*[10], absteigend
Pyridin-Wasser (70 : 30)	20	0,47	0,79	nach *Zahn*[6], absteigend, S. & S. 2043b
Sek. Butanol-Ameisensäure-Wasser (75 : 15 : 10)	20	0,46	0,8—0,9	nach *Zahn*[6], absteigend, S. & S. 2043b
Phenol-Wasser (80 : 20)		0,85	0,9—1,0	nach *Bühler*[3] und *Zahn*[6], absteigend, S. & S. 2043b

K_2PtJ_6-Lösung muß man den dunklen Untergrund des Papiers mit Wasser auswaschen. Sehr oft führt das zur Zersetzung der Flecken.

Zum Nachweis von PO_4^{3-} und AsO_4^{3-} besprüht man mit folgender Lösung[20]: 5 ml 60%ige $HClO_4$, 10 ml 1-n HCl, 25 ml 4%iges Ammoniummolybdat und 60 ml dest. Wasser. Nach dem Trocknen werden gelbe Flecken sichtbar. Nach einiger Zeit färben sich die Flecken blau.

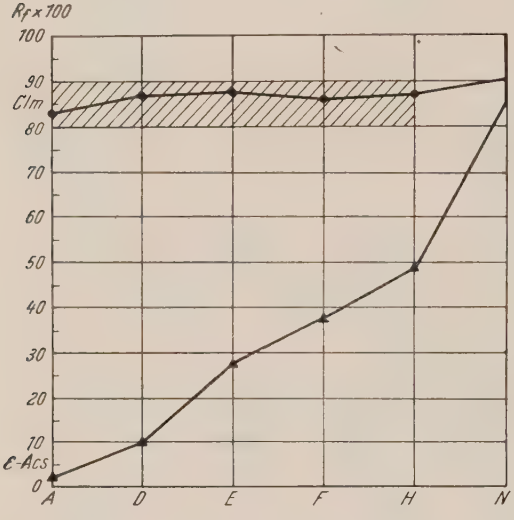


Abb. 1. Trennungseffekt des Caprolactams und der ε-Aminocapronsäure in verschiedenen Lösungsmitteln. *Clm* Caprolactam, *ε-Acs* ε-Aminocapronsäure, *A* Butanol-Wasser (86 : 14), *D* Butanol-Propanol-Wasser (10 : 10 : 5), *E* Butanol-Äthanol-Wasser (10 : 10 : 5), *F* Butanol-Methanol-Wasser (10 : 10 : 5), *H* Butanol-Eisessig-Wasser (10 : 2 : 5), *N* Phenol-Wasser (80 : 20)

Lösungsmittel

Um die beste Trennung des Caprolactams von ε-Aminocapronsäure zu erhalten, wurden einige Lösungsmittelsysteme durchgeprüft, die sich in der Alkaloid- und Aminosäureanalyse gut bewährt haben. Die gebrauchten Lösungsmittelsysteme sind in den Tabellen 2 und 3 angeführt.

Resultate und Diskussion

Wie aus den Tabellen 1, 2 und 3 und der Abb. 1 hervorgeht, sind die R_f-Werte für ε-Aminocapronsäure von der Art der Lösungsmittel abhängig und schwanken innerhalb der Grenzen von 0,02 bis 0,90. Man bemerkt dabei eine charakteristische Vergrößerung der R_f-Werte in den sauren Lösungsmitteln. Die R_f-Werte für Caprolactam blieben ohne größere Veränderungen in den Grenzen 0,80 bis 1.

Eine gute Trennung der ε-Aminocapronsäure von ihrem Lactam erhielt man in Lösungsmittelgemischen, die nach *Hardy*[21] und *Hermans*[22] aus wasserhaltigen Alkoholen hergestellt waren (Tabelle 2; Lösungen A, B, D bis F).

Die Ergebnisse der papierchromatographischen Reinheitsuntersuchungen des Caprolactam-arsenates und -phosphates sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Es wurde festgestellt, daß beide Derivate nur wenig mit ε-Aminocapronsäure-arsenat bzw. -phosphat verunreinigt waren.

Die Farbe der Caprolactamphosphatflecke war der Farbe der Caprolactamflecken ähnlich. Die Caprolactamarsenatflecke waren violettrot

gefärbt; ε-Aminocapronsäurearsenat wurde ebenso angefärbt (infolge Ausscheidung von freiem Jod), aber die Flecken verschwanden nach einiger Zeit.

Die R_f-Werte von Caprolactam (Base) und seinen Derivaten (Salze) sind verschieden. Diese Erscheinung bemerkt man auch bei der Analyse freier Alkaloide und ihrer Salze[14].

Die Empfindlichkeit der Reaktion auf ε-Aminocapronsäure beträgt nach *Dent*[23] 5 μg; nach *Pratt*[24] und *Franc*[10] ist sie zehnmal größer (0,5 μg, mit Ninhydrin oder Pauly-Reagens entwickelt). Die Reaktion zwischen Caprolactam und Kaliumwismutjodidlösung ist auch sehr empfindlich. Es wurden keine Versuche unternommen, um die papierchromatographische Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion festzustellen, doch konnte bestätigt werden, daß Caprolactam in einer Menge von 10 μg leicht zu entdecken ist. Die Möglichkeit einer weiteren Modifizierung des Reagens läßt hoffen, daß die Empfindlichkeit der Reaktion noch viel größer ist. Dafür spricht die Tatsache, daß mit Caprolactam/KJ-Lösung, die zur chromatographischen Identifizierung der Ionen Bi^{3+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} angewandt wurde, noch 0,35 μg Bi^{3+} nachgewiesen werden können[17].

Tabelle 3. Erkennung von Beimengungen in Derivaten des Caprolactams durch Chromatographie [Butanol-Propanol-Wasser (10 : 10 : 5) als Lösungsmittel, Whatman Nr. 1, aufsteigend, 3 Stunden; mit UV-Licht, Ninhydrin-, Kaliumwismutjodid- und Ammoniummolybdatreagens nachgewiesen]

Substanz	R_f
Caprolactam	0,88
Caprolactamarsenat	0,29
Caprolactamphosphat	0,24
ε-Aminocapronsäurearsenat	0,18
ε-Aminocapronsäurephosphat	0,15
ε-Aminocapronsäure	0,12

Ich fühle mich verpflichtet, Herrn Professor *J. Popowicz* für sein Interesse an meiner Arbeit zu danken.

Zusammenfassung

Die Möglichkeiten der papierchromatographischen Trennung und Identifizierung des Caprolactams neben ε-Aminocapronsäure wurden untersucht. Die beste Trennung beider Substanzen wurde bei Anwendung wäßrig-alkoholischer Lösungen erzielt. Caprolactam und seine Derivate wurden mit Kaliumwismutjodid identifiziert. Das mit Kaliumwismutjodidreagens gesättigte Filterpapier kann als Indikatorpapier für Caprolactam dienen. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion liegt unter 10 μg.

Summary

A study was made of the possibilities of the paper chromatographic separation and identification of caprolactam in the presence of ε-aminocapronic

acid. The best separation of the two compounds is from water-alcohol solutions. Caprolactam and its derivatives were identified with potassium bismuth iodide. Filter paper saturated with the potassium bismuth iodide reagent can serve as indicator paper for caprolactam. The sensitivity of this reaction is below 10 μg.

Résumé

Recherches sur les possibilités de séparation et d'identification par chromatographie sur papier de la caprolactame en présence de l'acide ε-aminocaproïque. La meilleure séparation des deux substances est réalisée par l'emploi de solutions hydroalcooliques. La caprolactame et ses dérivés sont identifiés par l'iodure de bismuth et de potassium. Du papier-filtre saturé du réactif iodure de bismuth-potassium peut être utilisé comme papier indicateur de la caprolactame. La sensibilité de cette réaction est inférieure à 10 μg.

Literatur

[1] *H. Zahn* und *H. Wolf*, Melliand Textilber. **32**, 317 (1951).
[2] *H. Zahn* und *B. Wollemann*, Melliand Textilber. **32**, 927 (1951).
[3] *H. Bühler* und *H. Zahn*, Melliand Textilber. **36**, 980 (1955).
[4] *M. Clasper*, *J. Haslam* und *E. F. Mooney*, Analyst **82**, 101 (1957).
[5] *F. Stühlen* und *H. Horn*, Kunststoffe **46**, 63 (1956).
[6] *H. Zahn* und *E. Rexroth*, Z. analyt. Chem. **148**, 181 (1955).
[7] *K. Czerepko*, *H. Sikorska-Tomicka* und *L. Jaroszewicz*, Protokół z konferencji naukojew „Tworzywa sztuczne w medycynie i biologii". Gliwice. 1956.
[8] *K. Czerepko* und *H. Sikorska-Tomicka*, Chemia Analit. **2**, 44, 168 (1957).
[9] *K. Czerepko* und *L. Jaroszewicz*, Chemia Analit. **2**, 173 (1957).
[10] *J. Franc*, Chem. Listy **50**, 1246 (1956).
[11] *J. Franc* und *J. Knižek*, Chem. Listy **51**, 72 (1957).
[12] *K. Czerepko*, *L. Rejniak* und *T. Baszyński*, Acta Pol. Pharm. **15**, 58 (1958).
[13] *D. Heikens*, *P. H. Hermans* und *P. F. van Velden*, Nature **174**, 1187 (1954).
[14] *M. Wiewiórkowski* und *M. D. Bratek*, Acta Soc. Bot. Pol. **26**, 129 (1957).
[15] *J. Barrollier*, Naturwiss. **42**, 416 (1955).
[16] *F. Lüdy-Tenger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 104.
[17] *H. Sikorska-Tomicka*, *J. Popowicz* und *K. Czerepko*, Chemia Analit. **2**, 262 (1957).
[18] *I. M. Hais* und *K. Macek*, Papirowá Chromatografie. Praha. 1954.
[19] *R. Munier* und *M. Macheboeuf*, Bull. soc. chim. biol. **31**, 114 (1949); **32**, 192, 904 (1950); zitiert nach *M. Schmall*, *E. G. Wollish* und *E. G. E. Shafer*, Analyt. Chemistry **28**, 1373 (1956).
[20] *J. P. Ebel*, Bull. soc. chim. France **1953**, 991; zitiert nach *H. Seiler*, *K. Artz* und *H. Erlenmeyer*, Helv. Chim. Acta **39**, 783 (1956).
[21] *T. L. Hardy*, *D. O. Holland* und *J. H. C. Nayler*, Analyt. Chemistry **27**, 971 (1955).
[22] *P. H. Hermans*, *D. Heikens* und *P. F. van Velden*, J. Pol. Sci. **16**, 451 (1955).
[23] *C. E. Dent*, Biochemic. J. **41**, 240 (1947); **43**, 168 (1948); zitiert nach *R. J. Block*, *R. Le Strange* und *G. Zweig*, Paper Chromatography. New York: Academic Press. 1952.

[24] *J. J. Pratt*, Jr., und *J. L. Auclair*, Science **108**, 213 (1948); zitiert nach *R. J. Block*, *R. Le Strange* und *G. Zweig*, Paper Chromatography. New York: Academic Press. 1952.

[25] *G. M. Van der Want*, *H. Peters* und *P. Inklaar*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **71**, 1221 (1952).

[26] *G. F. Schubiger*, Diss. ETH. Zürich Nr. 1971 (1951); zitiert nach *T. Gäumann* und *Hs. H. Günthard*, Helv. Chim. Acta **35**, 53 (1952).

[27] *Z. Margasiński*, *A. Szymańska* und *L. Wasilewska*, Acta Pol. Pharm. **12**, 65 (1955).

[28] *S. Rosebeek*, Chem. Weekbl. **46**, 813 (1950).

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien (Lehrkanzel für analytische Chemie)

Über das Verhalten der Vanadium-, Molybdän- und Wolframascorbinatkomplexe am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400

Trennung des Vanadiums von Molybdän, Wolfram, Eisen und anderen Elementen

Von

J. Korkisch und **A. Farag**

(Eingegangen am 8. Januar 1958)

1. Einleitung

Die bis jetzt bekannten Ionenaustauschmethoden zur Trennung des Vanadiums, Molybdäns und Wolframs voneinander oder von anderen Elementen kann man nach der Art der verwendeten Austauscher in zwei große Gruppen einteilen:

1. Trennungen unter Verwendung von Kationenaustauscherharzen: Zu dieser Gruppe gehören etwas weniger als die Hälfte der in der Literatur angeführten Methoden[1–14].

2. Trennungen unter Verwendung von Anionenaustauscherharzen: Die Zahl solcher Methoden ist etwas größer[15–30]. Nur zwei von uns in der Literatur gefundene Methoden bedienen sich eines organischen Komplexbildners, und zwar der Zitronensäure, zur Anreicherung des Vanadiums[29,30]. Bei allen anderen Methoden liegen Vanadium, Molybdän und Wolfram als anorganische Komplexe vor.

Wie in der von uns unlängst veröffentlichten Arbeit[31] zur Trennung des Urans von einer großen Anzahl Ionen festgestellt wurde, zeigt das Vanadium in Form des Vanadium(IV)-ascorbinatkomplexes analoges Verhalten zum Uranylascorbinatkomplex, das heißt, es wird wie das Uran als negativ geladener Komplex am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 (Ascorbinatform) festgehalten. Ebenso verhalten sich die Ascorbinatkomplexe des Molybdäns und Wolframs.

Wird eine Mischung aus sehr verd. wäßrigen Lösungen von Ammoniummetavanadat, Ammoniummolybdat und Natriumwolframat mit Ascorbinsäure versetzt und mit verd. Ammoniaklösung auf einen p_H-Wert von 4 bis 4,5 gebracht, so bilden sich negativ geladene Ascorbinatkomplexe dieser Elemente. In der Lösung gegebenenfalls anwesendes Eisen wird, da es in diesem p_H-Bereich keinen negativ geladenen Komplex bildet, vom Austauscher nicht festgehalten.

Bei der Elution mit 0,1-n Salzsäure wird Vanadium 100%ig, Wolfram nur zu 1% und Molybdän überhaupt nicht vom Austauscher entfernt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, Vanadium quantitativ von Molybdän und fast vollständig von Wolfram zu trennen.

Die Farben der Ascorbinatkomplexe sind folgende: Vanadium = blau, Molybdän = blau und Wolfram = gelbgrün. Am Harz adsorbiert ist jedoch der Farbton dieser Komplexe je nach der Farbe des verwendeten Amberlite I. R. A.-400 und der adsorbierten Menge des betreffenden Ascorbinatkomplexes verschieden.

2. Lösungen und Reagenzien

a) Ionenaustauscher: Amberlite I. R. A.-400 (0,1 bis 0,3 mm; Cl^-) wurde vor der Verwendung wie üblich gereinigt[32]. Wir benützten drei Harze dieser Bezeichnung, die Farben von fast weiß bis hellbraun aufwiesen.

b) Ammoniummetavanadatlösung: 0,2295 g Ammoniummetavanadat wurden in 100 ml dest. Wasser gelöst; 1 ml ≡ 1 mg Vanadium. Diese Stammlösung wurde nach der bekannten Phosphorwolframsäuremethode[33], mit Solochrome Fast-Grey[34] sowie nach vorangehender Reduktion mittels schwefeliger Säure mit Kaliumpermanganat überprüft[35]. Aus dieser Lösung wurden durch entsprechendes Verdünnen mit dest. Wasser Lösungen mit geringeren Konzentrationen hergestellt.

c) Ammoniummolybdatlösung: Sie wurde durch Lösen einer solchen Menge von Merckschem Ammoniummolybdat p. a. in dest. Wasser hergestellt, daß eine Lösung entstand, die 0,5 mg Molybdän/ml enthielt.

d) Natriumwolframatlösung: Sie wurde durch Lösen von Natriumwolframat $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ p. a. in dest. Wasser hergestellt; 1 ml ≡ 5 mg W.

e) Ascorbinsäure: Es wurde reine Ascorbinsäure der Wiener Heilmittelwerke benutzt. Für die spektrophotometrische Vanadiumbestimmung wurde jeweils eine frisch bereitete 7%ige Lösung verwendet.

f) Ammoniaklösung: Konz. Ammoniak (p. a.) wurde mit dest. Wasser im Verhältnis 1 : 1 verdünnt.

g) Lösungen anderer Elemente: Es wurden Lösungen bekannten Gehaltes der Kationen Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+} und UO_2^{2+} aus p. a.-Reagenzien bereitet.

h) Salzsäurelösungen: Aus konz. Salzsäure p. a. wurden durch Verdünnen mit dest. Wasser 0.05-, 0,1-, 1,0- und 4-n Salzsäurelösungen hergestellt.

i) Farbstofflösungen: Es wurden eine 0.01%ige und eine 0,1%ige wäßrige Lösung von Solochrome Fast-Grey bereitet. Diese Lösungen sind höchstens 4 Tage haltbar.

j) Ammoniumrhodanidlösung: Aus Ammoniumrhodanid p. a. wurde eine 2-m Lösung hergestellt.

3. Apparaturen

a) *Ionenaustauschersäulen:* Es wurden Säulen des von uns kürzlich beschriebenen Typs unter Einhaltung der dort angegebenen Dimensionen verwendet[31].

b) *Spektrophotometer:* Die Messungen wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer, Modell B, unter Verwendung von 1-cm-Küvetten ausgeführt.

4. Spektrophotometrische Bestimmung des Vanadiums[34]

Das gesamte 0,1-n salzsaure, das Vanadium und Ascorbinsäure enthaltende Eluat oder ein aliquoter Teil davon, der nicht weniger als 1 und nicht mehr als 50 μg Vanadium enthalten soll, wird in einer Quarzschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Hierauf wird die Quarzschale zur Zerstörung der Ascorbinsäure zuerst vorsichtig, dann so lange stärker erhitzt bzw. geglüht, bis in der Schale kein Rückstand mehr sichtbar ist. Nach dem Erkaltenlassen werden 5 ml 4-n Salzsäure in die Schale gebracht und die Lösung erneut auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Es ist immer günstig, einen auf dieselbe Art behandelten Test mitlaufen zu lassen. Das Vanadium wird dann mit 2 ml 0,05-n Salzsäure und portionenweise mit insgesamt 4 ml dest. Wasser in einen 10-ml-Meßkolben gebracht und die Lösung mit 3,5 ml einer 0,01%igen (für den Bereich von 1 bis 10 μg), bzw. mit 1,5 ml einer 0,1%igen (für den Bereich von 10 bis 50 μg) Solochrome Fast-Grey-Lösung versetzt. Hierauf wird die Lösung mit 0,1 ml einer 7%igen Ascorbinsäurelösung (zur Reduktion von Spuren Eisen) und 0,1 ml einer 2-m Ammoniumrhodanidlösung (zur Maskierung von Spuren Kupfer) versetzt, mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Diese Lösung wird dann 2 bis 3 Minuten in siedendem Wasser erhitzt. Nach dem Abkühlen mit kaltem Wasser wird die Extinktion bei einer Wellenlänge von 560 nm gegenüber einem Leer- und einem Eichwert gemessen bzw. die gemessene Extinktion mit einer Eichkurve verglichen.

5. Anreicherung des Vanadiums als Ascorbinatkomplex

Das mit 30 ml 1-n Salzsäure und anschließend mit dest. Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschene Harzbett wurde mit 50 ml einer Ascorbin-

säurelösung, die 1 g Ascorbinsäure enthielt und mit der verd. Ammoniaklösung auf einen p_H-Wert von 4 eingestellt wurde, in die Ascorbinatform übergeführt.

1 ml einer verd. Vanadatlösung, die 10 μg Vanadium/ml enthielt, wurde mit 2 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 ml Wasser, versetzt und die Lösung mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt. Diese Lösung wurde dann mit der verd. Ammoniaklösung auf einen p_H-Wert von 4 eingestellt und mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch das nach obiger Angabe in die Ascorbinatform übergeführte Harzbett fließen gelassen.

Anschließend wurde das Harzbett mit 30 ml einer analog wie zur Vorbehandlung verwendeten Ascorbinsäurelösung vom p_H-Wert 4 und dann mit 30 ml dest. Wasser gewaschen. Hierauf wurde das Vanadium mit 100 ml 0,1-n Salzsäure eluiert und im Eluat nach Abschnitt 4 spektrophotometrisch bestimmt, wobei es quantitativ wiedergefunden wurde. Es wurden eine Reihe analoger Versuche ausgeführt, bei denen verschiedene Vanadiummengen sorbiert und Salzsäurelösungen verschiedener Normalität zur Elution verwendet wurden. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in der Tabelle 1 wiedergegeben*.

Tabelle 1

μg V gegeben	Normalität der zur Elution verwendeten Salzsäurelösungen	% V gefunden
5	0,1	100
10	0,1	97
50	1,0	98
50	0,1	100
100	1,0	103
500	1,0	100
500	0,1	96
50	0,05	80

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, erfolgte die Elution des Vanadiums mit 1- und 0,1-n Salzsäure quantitativ, während mit dem gleichen Volumen 0,05-n Salzsäure nur 80% des adsorbierten Vanadiums eluiert wurden. Wie aus den in Tabelle 2 gezeigten Versuchsergebnissen ersichtlich, ist die Stabilität des Vanadiumascorbinatkomplexes und die damit verbundene Tendenz, als negativ geladener Komplex vom Austauscher festgehalten zu werden, nicht nur von der Acidität des Elutionsmittels und vom p_H-Wert der Sorptionslösung (s. Tabelle 6), sondern auch von der Chloridionen- und von den Konzentrationen anderer Anionen, zum Unterschied vom Uran[31], Molybdän und Wolfram, sehr stark abhängig.

Der Einfluß von Anionen auf die Adsorption des Vanadiumascorbinatkomplexes, der durch eine Reihe analoger Versuche ermittelt wurde, wird durch die in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuchsergebnisse illustriert.

Wie aus diesen Versuchsergebnissen hervorgeht, ist die Anwesenheit von Anionen auf die Adsorbierbarkeit des Vanadiumascorbinatkomplexes

* Wie festgestellt wurde, zeigt Vanadium auf Dowex-1 analoges Verhalten.

Tabelle 2

µg V gegeben	Art des gleichzeitig anwesenden Anions	Angewendete Menge des Anions in mg	% V gefunden
10	Chlorid*	210	100
10	,,	420	95
10	,,	630	80
10	,,	840	50
10	,,	1680	37
10	,,	2520	32
10	Nitrat**	1000	100
10	,,	2000	30
10	Sulfat**	1000	90
10	,,	2000	70

* Als Ammoniumsalz vorliegend.
** Als Natriumsalz vorliegend.

von sehr großem Einfluß. Nach diesen Versuchen sollte Salpetersäure zur Lösung eines vanadiumhaltigen Rückstandes geeigneter sein als Salzsäure. Wegen der oxydierenden, besonders bei längerdauerndem Sorptionsvorgang deutlich auftretenden Wirkung der Nitrate auf die Ascorbinsäure ist jedoch Salzsäure vorzuziehen, obgleich der Einfluß der Chloridionen auf die Vanadiumadsorption bedeutend größer ist. Die in Tabelle 2 angeführten 210 mg Chloridionen entsprechen dem Chloridgehalt von 1,5 ml 4-n Salzsäure. Diese Säuremenge reicht ohne weiteres aus, um bis zu 200 mg Eisen einer auf dem Wasserbad eingedampften Eisenchloridlösung bei Zimmertemperatur quantitativ aufzulösen (s. Abschnitte 9 und 11).

Tabelle 3

µg Mo gegeben	Normalität der zur Elution verwendeten Salzsäurelösungen	% Mo gefunden
50	1,0	70
100	1,0	50
500	1,0	20
50	0,1	0
500	0,1	0

6. Anreicherung des Molybdäns und Wolframs als Ascorbinatkomplexe

Zur Anreicherung des Molybdäns am Austauscher wurden, in Analogie zu den in Abschnitt 5. beschriebenen Versuchen, Experimente unter den gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Farbe des Molybdänascorbinatkomplexes auf der Säule war je nach der adsorbierten Menge und der Farbe des Harzes grau, grün bzw. blau. Es wurde hier wie beim Vanadium versucht, das Molybdän nach erfolgter Sorption und Waschen der Säule unter Verwendung von Salzsäurelösungen verschiedener Normalität zu eluieren. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, wird Molybdän zum Unterschied von Vanadium durch 0,1-n Salzsäure nicht eluiert (vgl. Tabelle 1). Dadurch kann eine quantitative Trennung des Vanadiums von Molybdän erzielt werden (s. Abschnitt 7). Das Molybdän wurde nach einer von *Khalifa* und *Farag*[36] entwickelten Methode kolorimetrisch bestimmt.

Einige mit Wolfram analog zu obigen Versuchen durchgeführte Untersuchungen zeigten, daß Wolfram mit 0,1-n Salzsäure zu 1% eluiert wurde. Da jedoch die zur Vanadiumbestimmung verwendete kolorimetrische Bestimmungsmethode[34] gegenüber Wolfram praktisch unempfindlich ist, kann die Anwesenheit von 1% der ursprünglichen Wolframmenge ohne weiteres toleriert werden. Die quantitative Bestimmung des Wolframs im Eluat erfolgte ebenfalls auf kolorimetrischem Wege[33].

7. Trennung des Vanadiums vom Molybdän

Das Harzbett wurde wie unter 5. beschrieben in die Ascorbinatform übergeführt. 0,5 ml einer verd. Vanadatlösung, die 10 μg Vanadium/ml enthielt, sowie 5 ml einer Lösung, die 100 μg Molybdän/ml enthielt, wurden mit 2 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 ml Wasser, versetzt und die Lösung mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt. Diese Lösung wurde dann mit der verd. Ammoniaklösung auf einen p_H-Wert von 4 eingestellt und mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die Säule fließen gelassen. Anschließend wurde das Harzbett wie bereits beschrieben weiterbehandelt und das Vanadium mit 100 ml 0,1-n Salzsäure eluiert.

Tabelle 4

μg V gegeben	Gleichzeitig anwesende Molybdänmenge in μg	% V gefunden
5*	500	100
5	1000	98
5	5000	102

* Bei einer Trennung von weniger als 5 μg Vanadium von größeren Mengen Molybdän ist mit einem entsprechend größeren experimentellen Fehler zu rechnen.

Im Eluat wurde das Vanadium nach 4. bestimmt und quantitativ wiedergefunden. Die bei konstanter Vanadium- und variablen Molybdänkonzentrationen erhaltenen Ergebnisse analoger Versuche sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Ebenso wurden Trennungen konstanter Molybdänmengen (jeweils 500 μg) von steigenden Mengen Vanadium auf dieselbe Art durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Aus diesen Versuchsergebnissen geht hervor, daß Vanadium im Vergleich zu den in Tabelle 1 gebrachten Resultaten in Mengen von 100 μg aufwärts bei gleichzeitiger Anwesenheit von 500 μg Molybdän nicht mehr quantitativ auf der Säule festgehalten wird. Die Menge von 100 μg Vanadium entspricht der nur unter diesen Bedingungen gültigen Durch-

bruchkapazität der verwendeten Säule. Da sich das einmal adsorbierte Molybdän oder auch Wolfram nur sehr schwer von der Säule entfernen ließ, wurde für jeden Versuch eine neue Harzfüllung verwendet.

Der Einfluß des p_H-Wertes der Sorptionslösung auf die Adsorption und Trennung des Vanadiums von Molybdän wurde ebenfalls durch analoge Versuche, bei denen jeweils 10 μg Vanadium bei gleichzeitiger Anwesenheit von 500 μg Molybdän angewendet wurden, untersucht. Wie aus den in Tabelle 6 gezeigten Versuchsergebnissen hervorgeht, ist die Trennungsoperation erst im p_H-Bereich von 4 bis 5 vollständig. Da die Trennung des Vanadiums, Molybdäns und Wolframs vom Eisen erst im p_H-Bereich von 4 bis höchstens 4,5 vollständig ist[31], kann diese Trennungsoperation nur in diesem Bereich ausgeführt werden. Die p_H-Werte wurden durch Zugabe verschiedener Mengen der verd. Ammoniaklösung zur ascorbinsauren Lösung eingestellt.

Tabelle 5

μg V gegeben	Gleichzeitig anwesende Molybdänmenge in μg	% V gefunden
10	500	100
25	500	100
50	500	97
100	500	93
250	500	90
500	500	80
750	500	56

Tabelle 6

p_H der Sorptionslösung	% V gefunden
2	35
3	60
4	100
4,5	100
5	100

8. Trennung des Vanadiums von Wolfram

Sie erfolgte unter denselben Versuchsbedingungen wie die Trennung des Vanadiums vom Molybdän. Die Ergebnisse vier derartiger Versuche sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7

μg V gegeben	Gleichzeitig anwesende Wolframmenge in mg	% V gefunden
10	0,5	100
10	1,0	100
10	2,0	50
10	3,0	21

Daraus geht hervor, daß diese Trennungsoperation im Vergleich zu der des Vanadiums vom Molybdän infolge der geringeren Adsorbierbarkeit des Wolframascorbinatkomplexes am Harz ungünstiger verläuft, das heißt, daß die Kapazität des Austauschers für den Wolframkomplex geringer ist als für den Molybdänkomplex. Infolge der Blockierung der aktiven Stellen wird die Adsorption des Vanadiums erschwert und dadurch die Kapazität des Harzes für Vanadium

verringert. Als Beweis für die geringere Tendenz des Wolframascorbinatkomplexes, am Austauscher adsorbiert zu werden, kann die eingangs erwähnte partielle Elution des Wolframs mit 0,1-n Salzsäure angesehen werden.

9. Trennung des Vanadiums von Eisen

1 ml einer Eisen(III)-chloridlösung, die 10 mg Fe/ml enthielt, wurde zusammen mit 1 ml einer Vanadatlösung, die 10 μg Vanadium/ml enthielt, in einer Quarzschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 1,5 ml 4-n Salzsäure (s. Abschnitt 5) gelöst, nach Zugabe von 2 g Ascorbinsäure mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt und die Lösung mittels der verd. Ammoniaklösung auf den p_H-Wert 4 gebracht. Diese Lösung wurde dann durch das nach Abschnitt 5 in die Ascorbinatform übergeführte Harzbett mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min fließen gelassen. Eine gegebenenfalls bei der Sorption auftretende schwache Violettfärbung des Harzbettes bedeutet, daß Spuren Eisen in Form des negativ geladenen Eisenascorbinatkomplexes am Austauscher haften bleiben. Diese Färbung verschwindet in der Regel mit fortschreitender Sorption und dürfte auf ein p_H-Gefälle in den Austauscherteilchen zurückzuführen sein, das heißt auf eine ungenügende Vorbehandlung des Harzbettes.

Nach dem Waschen mit 50 ml einer 2%igen Ascorbinsäurelösung vom gleichen p_H-Wert und 30 ml dest. Wasser wurde das Vanadium mit 100 ml 0,1-n Salzsäure eluiert. Im Eluat, das völlig eisenfrei war, wurde das Vanadium nach der in Abschnitt 4 beschriebenen Weise bestimmt und quantitativ wiedergefunden. Mehrere auf analoge Art durchgeführte Versuche führten zu den in Tabelle 8 gezeigten Versuchsergebnissen. Dort sind auch gleichartig ausgeführte Versuche aufgenommen, bei denen neben Eisen noch Molybdän und Wolfram als vom Vanadium zu trennende Elemente anwesend waren.

Tabelle 8

μg V gegeben	Gleichzeitig anwesende Menge an Fremdionen in mg			% V gefunden
	Fe	Mo	W	
10	10	—	—	100
10	50	—	—	98
10	100	—	—	101
10	200	—	—	97
10	200	0,5	1	103
5	100	1,0	0,5	98
20	200	0,5	0,5	102
50	100	0,5	0,5	100

10. Einfluß von Fremdionen

Wie schon in der von uns unlängst veröffentlichten Arbeit bekanntgegeben wurde[31], werden nicht nur Vanadium, Molybdän und Wolfram, sondern auch Thorium, Zirkonium, Titan und Uran als negativ geladene Ascorbinate vom stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 (Ascorbinatform) festgehalten. Ebenso wurde ermittelt, daß unter den dort angegebenen Versuchsbedingungen gegebenenfalls anwesende Kupfer(II)-ionen über das Kupfer(I)-oxyd zu metallischem Kupfer reduziert und am Austauscher niedergeschlagen werden. Mittels einer Reihe von Versuchen, die völlig analog zur Anreicherung des Vanadiums, seiner Trennung vom Molybdän usw. durchgeführt wurden, wurden die in Tabelle 9 gezeigten Ergebnisse gefunden.

Tabelle 9

µg V gegeben	Gleichzeitig anwesendes Fremdion in mg		% V gefunden
10	Thorium*	1,0	0,0
10	Zirkonium**	1,0	0,0
10	Titan***	1,0	0,0
10	Kupfer***	1,0	0,0
10	Uran*	1,0	100,0

* Als Nitrat vorliegend.
** Als Oxychlorid vorliegend.
*** Als Sulfat vorliegend.

Alle in obiger Tabelle angeführten Elemente wurden vollständig oder teilweise unter den für das Vanadium günstigsten Elutionsbedingungen, das heißt mit 100 ml 0,1-n Salzsäure eluiert. Die Ursache dafür, daß bei der Anwendung von Thorium, Zirkonium und Titan kein Vanadium im Eluat gefunden wurde, beruhte auf der Bildung unlöslicher Oxyde dieser Elemente bei der Zerstörung der Ascorbinsäure durch Glühen des Eindampfrückstandes.

Im vanadiumhältigen Eluat des bei Anwesenheit von Kupferionen ausgeführten Versuches war eine größere Menge davon vorhanden, so daß die spektrophotometrische Messung des Vanadiums infolge Bildung eines Niederschlags von Kupfer(I)-rhodanid unmöglich gemacht wurde. Das einzige der in Tabelle 9 angeführten Elemente, das die Endbestimmung des Vanadiums nicht zu stören vermochte, war das Uran.

Andere gegebenenfalls in der Sorptionslösung vorhandene Ionen, wie Mangan, Chrom, Kobalt, Nickel, Aluminium usw., stören, wie von uns schon früher festgestellt wurde, die Säulenoperation nicht[31].

11. Bestimmung des Vanadiums in Stählen

Mit der folgenden Arbeitsvorschrift wurde der Vanadiumgehalt dreier Schnelldrehstähle ermittelt. Diese Stähle enthielten neben Eisen und Vanadium folgende Elemente:

Kohlenstoff.....	0,73	bis	0,78%
Mangan	0,14	„	0,21%
Silicium	0,10	„	0,18%
Phosphor.....	0,01	„	0,02%
Schwefel	0,01	„	0,02%
Chrom	4,10	„	4,90%
Wolfram	17,90	„	19,07%
Molybdän	0,46	„	0,65%

Arbeitsvorschrift

a) Lösen der Stahlprobe:

0,5 g Stahl wurden in 50 ml konz. Salzsäure gelöst, die Lösung mit dest. Wasser auf 250 ml verdünnt und über Nacht stehengelassen. Anschließend wurde vom Kohlenstoff und der ungelösten Wolframsäure abfiltriert und die Lösung mit 1-n Salzsäure auf 500 ml verdünnt.

b) Vorbehandlung des Harzbettes:

Das mit 30 ml 1-n Salzsäure und anschließend mit dest. Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschene Harzbett wurde mit 50 ml einer Ascorbinsäurelösung, die 1 g Ascorbinsäure* enthielt und mit der verd. Ammoniaklösung auf einen p_H-Wert von 4 eingestellt worden war, in die Ascorbinatform übergeführt.

c) Sorptionsvorgang:

5 ml des Filtrats wurden in einer Quarzschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 1,5 ml 4-n Salzsäure gelöst und mit 80 ml dest. Wasser in ein Becherglas gespült. Nach Zugabe von 2 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 ml Wasser, wurde mit der verd. Ammoniaklösung ein p_H-Wert von 4 eingestellt und die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch die Säule fließen gelassen.

d) Waschvorgang:

Hierauf wurde das Harzbett mit 50 ml einer 1 g Ascorbinsäure enthaltenden Lösung vom $p_H = 4$ und danach mit 30 ml dest. Wasser gewaschen.

e) Elution des Vanadiums:

Anschließend wurde das Vanadium mit 100 ml 0,1-n Salzsäure unmittelbar in einen 100-ml-Meßkolben eluiert.

f) Die quantitative Bestimmung des Vanadiums im Eluat erfolgte nach der in Abschnitt 4 beschriebenen Weise.

Die Ergebnisse der drei Stahlanalysen sind in Tabelle 10 (2. Kolonne) wiedergegeben. Sie wurden nach einer von *G. E. F. Lundell*[37] beschriebenen Analysenmethode (3. Kolonne) überprüft.

* Die Ascorbinsäurelösungen müssen immer frisch bereitet werden.

Tabelle 10

Art der Stahlprobe	% V gefunden		Differenz in %
	nach unserer Methode	nach *Lundell*[37]	
Schnelldrehstahl	0,64	0,59	+ 8,4
„	0,19	0,20	— 5,0
„	0,40	0,38	+ 5,2

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, tritt bei der Vanadiumbestimmung in Stählen nach der von uns entwickelten Methode ein mittlerer Fehler von $\pm$ 6,2% auf. Wenn man aber in Betracht zieht, daß die von uns angewendete kolorimetrische Messung des Vanadiumgehaltes innerhalb $\pm$ 5% reproduzierbare Werte liefert, sind die erhaltenen Versuchsergebnisse durchaus als befriedigend zu bezeichnen.

Diese Arbeit wurde durch das großzügige Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. *F. Hecht* ermöglicht, dem wir hier unseren Dank sagen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Verhalten der Ascorbinsäurekomplexe des Vanadiums, Molybdäns und Wolframs am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 (Ascorbinatform) untersucht. Diese Elemente bilden in einer Ascorbinsäurelösung vom p_H-Wert 4 negativ geladene Ascorbinatkomplexe, die infolge ihrer unterschiedlichen Stabilitäten verschieden stark vom Austauscher festgehalten werden. Bei der Elution mit 0,1-n Salzsäure wird das Vanadium quantitativ, das Wolfram nur zu einem sehr geringen Prozentsatz und das Molybdän überhaupt nicht eluiert. Da gegebenenfalls anwesendes Eisen, Chrom, Mangan usw. die Trennungsoperationen nicht zu stören vermögen, kann diese Methode zur Bestimmung von Vanadium in Stählen herangezogen werden.

Summary

This paper deals with the behavior of the ascorbic acid complexes of vanadium, molybdenum, and tungsten on the highly basic anion exchanger Amberlite I. R. A.-400 (ascorbate form). These elements, in a solution of ascorbic acid with $p_H = 4$, form negatively charged ascorbate complexes, which because of their diverse stabilities are held by the exchanger with varying degrees of firmness. On elution with 0.1 *N* hydrochloric acid, the vanadium is eluted quantitatively, the tungsten to only a very slight proportion, and the molybdenum not at all. Since iron, chromium, manganese, etc. do not interfere, the method may be used for determining vanadium in steels.

Résumé

Recherches sur le comportement des complexes ascorbiques du vanadium, du molybdène et du tungstène formés sur un échangeur d'anions fortement

basique, l'Amberlite I. R. A.-400 (sous sa forme ascorbique). Ces éléments donnent naissance, en solution d'acide ascorbique de p_H 4, à des complexes ascorbiques chargés négativement qui, du fait de leurs stabilités différentes, sont retenus plus ou moins énergiquement par l'échangeur. Lors de l'élution avec de l'acide chlorhydrique 0,1 N, le vanadium est élué quantitativement tandis que le tungstène ne l'est absolument pas. La présence éventuelle de fer, de chrome et de manganèse, etc. ne perturbant pas la séparation, il en résulte qu'il est possible d'appliquer cette méthode au dosage du vanadium dans les aciers.

Literatur

[1] *I. P. Alimarin* und *A. M. Medvedeva*, Zavodskaya Laboratoriya **21**, 1416 (1955); s. Analyt. Abstr. **3**, 2074 (1956).

[2] *W. Fischer, R. Paul* und *H. J. Abendroth*, Analyt. Chim. Acta **13**, 38 (1955).

[3] *V. Fleps* und *J. Inczédy*, Magyar Kémiai Folyóirat **62**, 322 (1956); s. Chem. Zbl. **1957**, 7446.

[4] *H. Kakihana*, Bull. Chem. Soc. Japan **22**, 242 (1949); s. Brit. Abstr. C **1951**, 2202.

[5] *R. Klement*, Z. analyt. Chem. **136**, 17 (1952).

[6] *K. Kodama* und *T. Kanie*, Research Repts. Nagoya Munic, Ind. Research Inst. **12**, 79 (1954); s. Chem. Abstr. **50**, 5459 (1956).

[7] *T. Matsuo* und *A. Iwase*, Japan Analyst **4** (3), 148 (1955); s. Analyt. Abstr. **3**, 101 (1956).

[8] *L. M. Orlova*, Zavodskaya Laboratoriya **21**, 29 (1955).

[9] *R. L. Pecsok* und *R. M. Parkhurst*, Analyt. Chemistry **27**, 1920 (1955).

[10] *G. Runeberg* und *O. Samuelson*, Svensk Kem. Tidskr. **57**, 250 (1945).

[11] *J. E. Salmon* und *H. R. Tietye*, J. Chem. Soc. London **1952**, 2324.

[12] *O. Samuelson*, Svensk Kem. Tidskr. **51**, 195 (1939).

[13] *O. Samuelson*, Svensk Kem. Tidskr. **57**, 158 (1945).

[14] *Ju. J. Usatenko* und *O. V. Dacenko*, Zavodskaya Laboratoriya **15**, 779 (1949); s. Chem. Abstr. **44**, 478 (1950).

[15] *S. Kamiya*, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **59**, 1121 (1956).

[16] *T. K. S. Murthy*, Analyt. Chim. Acta **16**, 25 (1957).

[17] *A. Iguchi*, Sci. Papers Coll. Gen. Education **5**, 29 (1955).

[18] *A. Iguchi*, Sci. Papers Coll. Gen. Education **6**, 153 (1956).

[19] *E. H. Huffman, R. L. Oswalt* und *L. A. Williams*, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 49 (1956); s. Chem. Abstr. **50**, 15307 (1956).

[20] *K. A. Kraus, F. Nelson* und *G. W. Smith*, J. Physic. Chem. **58**, 11 (1954).

[21] *K. A. Kraus, F. Nelson* und *G. E. Moore*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3972 (1955).

[22] *J. L. Hague, E. D. Brown* und *H. A. Bright*, J. Res. Nat. Bur. Standards **53**, 261 (1954).

[23] *D. I. Ryabchikov* und *A. I. Lazarev*, Dokl. Acad. Nauk. SSSR **92**, 777 (1953); s. Chem. Abstr. **48**, 5722 (1954).

[24] *E. Blasius*, Angew. Chem. **65**, 348 (1953).

[25] *N. F. Hall* und *D. H. Johns*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5787 (1953).

[26] *V. W. Meloche* und *A. F. Preuss*, Analyt. Chemistry **26**, 1911 (1954).

[27] *S. A. Fisher* und *V. W. Meloche*, Analyt. Chemistry **24**, 1100 (1952).

[28] *U. Schindewolf*, Mass. Inst. Tech., Lab. Nucl. Sci. Progress Report August **1956**; Analyt. Chemistry, im Druck.

[29] *O. Samuelson, L. Lundén* und *K. Schramm*, Z. analyt. Chem. **140**, 330 (1953).

[30] *O. Samuelson* und *K. Schramm*, Z. Elektrochem. **57**, 207 (1953).
[31] *J. Korkisch, A. Farag* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 415.
[32] *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley, 1953. S. 95.
[33] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. 2nd Ed. New York: Interscience Publishers Inc., 1950. S. 607.
[34] *H. Khalifa* und *A. Farag*, Z. analyt. Chem. **158**, 109 (1957).
[35] *F. D. Snell* und *C. T. Snell*, Colorimetric Methods of Analysis, 3rd Ed. New York: Van Nostrand, 1949. S. 453.
[36] *H. Khalifa* und *A. Farag*, Analyt. Chim. Acta **17**, 423 (1957).
[37] *G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman* und *H. A. Bright*, Chemical Analysis of Iron and Steel. New York: Wiley, 1931. S. 74.

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien (Lehrkanzel für analytische Chemie)

Photometrische Bestimmung von Titan und dessen Trennung von Eisen, Chrom, Nickel und anderen Elementen mittels des stark basischen Anionenaustauschers Amberlite I. R. A.-400

Von

J. Korkisch und **A. Farag**

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Februar 1958)

1. Einleitung

Die vorliegenden spektrophotometrischen Untersuchungen zur Bestimmung von Titan wurden ausgeführt, um eine Methode zur photometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Titan unmittelbar nach dem Aufschluß titanhaltiger Materialien zu entwickeln. Gleichzeitig soll diese Methode eine genauere und empfindlichere Titanbestimmung als die bis jetzt hauptsächlich verwendete Wasserstoffperoxydmethode[1] und deren Modifikationen[2,3] ermöglichen. Obgleich die von uns hier beschriebene photometrische Methode zur Titanbestimmung eine größere Empfindlichkeit als die obengenannten Verfahren aufweist, ist sie dennoch nicht so empfindlich wie manche in der Literatur angegebenen Methoden[4–8], bei denen sich jedoch die Anwesenheit schon geringer Mengen von Kationen, wie z. B. Fe, V, Mo, W und Cr, aber auch Anionen, wie z. B. PO_4^{3-}, störend auswirkt, so daß mehr oder weniger komplizierte Trennungsoperationen zur Isolierung des Titans angewendet werden müssen.

Da auch bei der unmittelbaren Anwendung unserer Methode große Mengen der Elemente Eisen, Chrom, Nickel, Vanadium, Molybdän und Uran stören, wurde eine Ionenaustauschmethode entwickelt, mittels deren Eisen, Chrom und Nickel in praktisch allen Verhältnissen vom Titan abgetrennt werden können. Die Trennung des Titans von Vanadium, Molybdän und Uran kann allerdings mit dieser Methode nicht durchgeführt werden, da diese Elemente zusammen mit dem Titan adsorbiert und bei dessen Elution teilweise oder quantitativ mit ins Eluat gelangen.

Titan bildet in einer mit Natriumacetat auf ein p_H von 3,6 bis 4,0 gebrachten Lösung bei Zugabe einer Ascorbinsäurelösung vom gleichen p_H-Wert einen intensiv gelb, bei höheren Titankonzentrationen rot gefärbten Ascorbinsäurekomplex, der bei einer Wellenlänge von 350 bis 365 nm maximale Extinktion zeigt. Da bei dieser Wellenlänge auch die Ascorbinatkomplexe des Urans, Vanadiums und Molybdäns absorbieren, da ferner die Ionen Chrom(III), Nickel und Eisen(III) durch ihre Eigenfärbung eine zu hohe Titanmenge vortäuschen können, müssen diese gegebenenfalls in größeren Mengen anwesenden Elemente vom Titan getrennt werden. Die von uns entwickelte Ionenaustauschmethode, mittels deren Mikrogrammengen Titan von einigen dieser Elemente abgetrennt werden können, beruht darauf, daß Titan zum Unterschied von Chrom(III), Nickel, Eisen(II) und anderen Elementen unter ähnlichen Bedingungen wie bei der photometrischen Bestimmung einen negativ geladenen Ascorbinatkomplex bildet, der vom stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 (Ascorbinatform) festgehalten wird.

Da die Elemente Chrom, Nickel und Eisen unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht adsorbiert werden, ist ihre quantitative Abtrennung möglich, wogegen allerdings die Kationen Uran, Vanadium und Molybdän in Form ihrer ebenfalls negativ geladenen Ascorbinatkomplexe, die zusammen mit dem Titan festgehalten werden, auf diese Weise nicht abtrennbar sind[9,10].

In den im Anschluß an die vorliegende Arbeit gebrachten Literaturangaben werden die bis jetzt bekannten Methoden zur Trennung des Titans von den obenerwähnten und anderen Elementen mit Hilfe von Kationen- und Anionenaustauschern angeführt[11–20], doch entsprechen die dort angegebenen Bedingungen nicht den von uns angewendeten.

2. Lösungen und Reagenzien

a) *Ionenaustauscher:* Amberlite I. R. A.-400 (0,1 bis 0,3 mm; Cl^-) wurde nach Durchführung der für stark basische Anionenaustauscher geeigneten Reinigungsoperationen verwendet[21].

b) *Titanstandardlösungen:* Aus einer 1-n schwefelsauren Titansulfatlösung, die einen auf photometrischem Wege ermittelten Gehalt[1] von 1 mg Titan/ml aufwies, wurde durch entsprechendes Verdünnen mit dest. Wasser eine Standardlösung hergestellt, die 100 μg Titan/ml 0,1-n Schwefelsäure enthielt. Durch Verdünnen mit 0,1-n Schwefelsäure wurden weitere Lösungen mit geringeren Titangehalten hergestellt.

c) *Lösungen anderer Elemente:* Es wurden Lösungen bekannten Gehaltes der Kationen: Fe(III), Cu(II), Zr(IV), Th(IV), U(VI), Cr(III), Co(II), Ni(II), V(V), Mo(VI), W(VI) und anderer Kationen aus p. a.-Reagenzien bereitet.

d) *Ascorbinsäure:* Es wurde reine Ascorbinsäure der Wiener Heilmittelwerke benutzt. Daraus wurden die benötigten Lösungen entsprechender Konzentration jeweils kurz vor ihrer Verwendung bereitet.

e) *Ammoniaklösung:* Konz. Ammoniaklösung p. a. wurde mit dest. Wasser im Verhältnis 1 : 1 verdünnt.

f) *Natriumacetatlösung:* 340,2 g Natriumacetat p. a. wurden in 800 ml dest. Wasser gelöst, die Lösung filtriert und daraus durch Auffüllen auf 1 l eine 2,5-m Natriumacetatlösung hergestellt.

g) *Salzsäurelösungen:* Aus konz. Salzsäure p. a. wurden durch Verdünnen mit dest. Wasser 4-n und 1-n Salzsäurelösungen hergestellt.

3. Apparaturen

a) *Spektrophotometer:* Die Messungen wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer, Modell B, unter Verwendung von 1-cm-Küvetten und einer blauempfindlichen Photozelle durchgeführt.

b) *Ionenaustauschersäulen:* Die Formen und Dimensionen des verwendeten Säulentyps haben sich schon mehrfach bewährt[9,10], so daß wir auch hier an ihnen festhielten.

4. Photometrische Bestimmung des Titans

a) Auswahl der geeigneten Wellenlänge

1 ml der Titansulfatlösung, die 100 μg Titan/ml enthielt, wurde mit 2 ml einer 16%igen wäßrigen Ascorbinsäurelösung, die mit 2,5-m Natriumacetatlösung auf ein p_H von etwa 4 abgepuffert worden war, versetzt und mit einem Natriumacetat-Salzsäurepuffer vom p_H-Wert 5 auf 10 ml aufgefüllt. Hierauf wurde, wie in Tabelle 1 gezeigt wird, die Extinktion dieser Lösung im Wellenlängenbereich von 325 bis 400 nm bei der Empfindlichkeit 4 gemessen. Als Leerwert wurde dest. Wasser verwendet.

Tabelle 1

Wellenlänge in nm	Extinktion	Wellenlänge in nm	Extinktion
325	0,82	365	0,95
330	0,87	370	0,92
335	0,90	375	0,90
340	0,92	380	0,88
345	0,94	385	0,87
350	0,95	390	0,84
355	0,95	395	0,82
360	0,95	400	0,78

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Lösung im Bereich von 350 bis 365 nm die maximale Extinktion aufweist. Alle weiteren Messungen

wurden daher immer bei der in diesem Bereich liegenden Wellenlänge von 355 nm ausgeführt.

b) Einfluß des p_H-Wertes

Zu 1 ml der Titansulfatlösung, die 100 μg Titan/ml enthielt, wurden 2 ml einer 16%igen Ascorbinsäurelösung hinzugefügt, mit 7 ml eines Natriumacetat-Salzsäurepuffers vom $p_H = 3$ versetzt und die Extinktion gemessen. Auf Grund einer Reihe analog ausgeführter Versuche, bei denen die p_H-Werte des verwendeten Natriumacetat-Salzsäurepuffers höher als 3 waren, wurde ermittelt, daß die maximale Extinktion im p_H-Bereich von 3,6 bis 4,0 erreicht wird. Jede Lösung wurde gegen ihren eigenen Leerwert gemessen.

c) Einfluß der Ascorbinsäurekonzentration

0,5 ml der Titansulfatlösung, die 100 μg Titan/ml enthielt, wurden mit 2 ml einer 16%igen Ascorbinsäurelösung, die mit 2,5-m Natriumacetatlösung auf ein p_H von 3,8 eingestellt worden war, versetzt. Hierauf wurde die Lösung mit einer Natriumacetat-Salzsäurepufferlösung vom $p_H = 3,8$ auf 10 ml aufgefüllt und die Extinktion gemessen. Für die Bestimmung des Leerwertes wurde dest. Wasser verwendet. Die Ergebnisse dieses und analog durchgeführter Versuche, bei denen nur die Mengen der Ascorbinsäure-Natriumacetatpufferlösung vom $p_H = 3,8$ variiert wurden, sind aus Abb. 1 ersichtlich. Aus ihr geht hervor, daß bei Zugabe von 5 bis 6 ml dieser Pufferlösung die darin enthaltene Ascorbinsäure ausreicht, um quantitativ mit den vorhandenen 50 μg Titan zu reagieren.

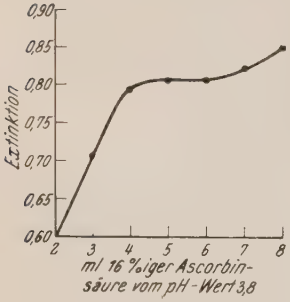


Abb. 1

d) Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes

Die zu messenden Lösungen bestanden aus: 0 bis 100 μg Titan in jeweils 1 ml 0,1-n Schwefelsäure, 5 ml mit Natriumacetat auf einen p_H-Wert von 3,8 abgepufferter, 16%iger Ascorbinsäurelösung und 4 ml Natriumacetat-Salzsäurepuffer vom gleichen p_H-Wert. Die Extinktionen wurden dann bei einer Wellenlänge von 355 nm und der Empfindlichkeit 4 gemessen.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind als Eichkurve in Abb. 2 wiedergegeben.

Wie daraus hervorgeht, wird das Lambert-Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich von 3 bis 80 μg Titan/10 ml erfüllt.

e) Empfindlichkeit der Methode und Reihenfolge der Reagenzienzugabe

Bei Verwendung des Beckman-Spektrophotometers (Modell B) lassen sich, wie aus Abb. 2 hervorgeht, noch 0,3 μg Titan/ml bestimmen.

Die Reihenfolge der Reagenzienzugabe hatte, wie auf Grund einer Reihe von Versuchen ermittelt wurde, keinerlei Einfluß auf die Meßergebnisse.

f) Einfluß der Zeit und Temperatur

Die Farbbildung erfolgt sofort mit voller Intensität und bleibt bei einer Temperatur unterhalb von 25° C über mehrere Stunden konstant. Meßfertige Lösungen kann man ohne weiteres über Nacht stehenlassen.

g) Photometrische Bestimmung des Titans im Eluat

Das 1-n salzsaure, titanhaltige Eluat, das nach einer in Abschnitt 5a) beschriebenen Säulenoperation erhalten wird, kann nicht eingedampft werden, da sich dabei Abbauprodukte der Ascorbinsäure bilden, die die Bestimmung des Titans sehr beeinträchtigen. Eine Zerstörung der Ascorbinsäure bzw. deren Zersetzungsprodukte im eingeengten Eluat auf chemischem Wege war ebenfalls unmöglich, da selbst nach öfterem Eindampfen mit Königswasser oder Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd ein weißer Rückstand zurückblieb, der die photometrische Endbestimmung des Titans sehr störte. Ebenso erwies sich eine Zerstörung des organischen Eindampfrückstandes durch Glühen als ungeeignet, da das übrigbleibende Titandioxyd sehr leicht aus der zum Glühen des Rückstandes verwendeten Quarzschale geblasen wird, bzw. sich nur mehr sehr schwer in Säuren löst.

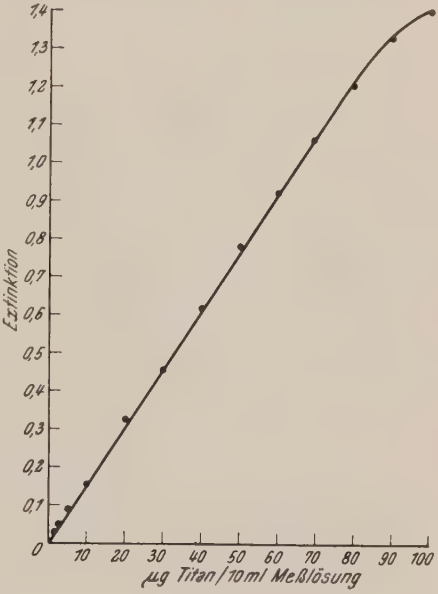


Abb. 2

Aus diesen Gründen wurde eine Methode zur unmittelbaren Bestimmung des Titans im Eluat entwickelt. Bei allen diesen Experimenten betrug das Meßvolumen 50 ml. Als Leerwert darf in diesem Fall nicht die entsprechende titanfreie Pufferlösung verwendet werden, sondern es muß für jede Versuchsserie ein sogenannter „Säulenleerwert" ermittelt

werden, das heißt es wird eine den anderen Säulenoperationen vollständig analoge Trennung bei Abwesenheit von Titan durchgeführt. Das Eluat wird dann auf dieselbe Art wie bei den mit Titan durchgeführten Versuchen weiterbehandelt und die sich ergebende Pufferlösung als Blindprobe verwendet. Da der „Säulenleerwert" von den bei den vorangehenden Versuchen (a bis d) unterlegten Leerwerten, das heißt bei Verwendung von dest. Wasser oder frisch bereiteter Pufferlösung (die praktisch gleiche Durchlässigkeiten aufweisen), wesentlich abweicht, war es unbedingt notwendig, mittels einer Reihe von Säulenoperationen (s. Abschnitt 5 a) eine neue Eichkurve aufzustellen, wobei verschiedene Titanmengen angereichert wurden und bei der Elution mit 1-n Salzsäure in das Eluat gelangten.

Arbeitsvorschrift:

25 ml des 1-n salzsauren, titanhaltigen Eluats wurden in einen 50-ml-Meßkolben gebracht, 12,5 ml 2,5-m Natriumacetatlösung zugegeben und die Lösung mit einer 5%igen Ascorbinsäurelösung, die mit Natriumacetat auf einen p_H-Wert von 3,8 gebracht worden war, auf 50 ml aufgefüllt. Die entstandene Lösung wies einen p_H-Wert von 3,8 auf. Hierauf wurde die Extinktion der Lösung in Beziehung auf den analog vorbereiteten „Säulenleerwert" gemessen.

Die Ergebnisse einer Reihe von Säulenoperationen, bei denen je nach der angewendeten Titanmenge verschiedene Volumina 1-n Salzsäure zur Elution des Titans verwendet wurden, sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

In der Sorptionslösung vorhandene Titanmenge in μg	Zur Elution des Titans verwendete Volumina an 1-n Salzsäure in ml	Aliquoter Teil des zur Messung verwendeten Eluats in ml	Gemessene Extinktion
25	25	25	0,055
50	50	25	0,055
100	50	25	0,110
200	100	25	0,107
300	100	25	0,175
400	100	25	0,220
500	100	25	0,270

Aus den Meßwerten der Tabelle 2 wurde dann die in Abb. 3 gezeigte Eichkurve aufgestellt, das heißt die in den jeweils verwendeten 25 ml (des zur Messung benutzten aliquoten Teils) des Eluats gemessene Extinktion (4. Kolonne) wurde auf die im gesamten Eluat (2. Kolonne) bzw. ursprünglich in der Sorptionslösung vorhandene Titanmenge (1. Kolonne) bezogen.

Wie aus der in Abb. 3 gezeigten Eichkurve hervorgeht, kann nach Durchführung einer Säulenoperation noch eine Mindestkonzentration von 0,4 μg Titan/ml Meßlösung mit großer Genauigkeit photometrisch bestimmt werden. Geringere Mengen als 20 μg Titan in der Sorptionslösung lassen sich auch bestimmen, wenn man kleinere Säulen und zur Elution weniger 1-n Salzsäure verwendet; z. B. 12,5 ml 1-n Salzsäure zur Elution, 6,5 ml 2,5-m Natriumacetatlösung zur Pufferung des Eluats und einen auf 25 ml Endvolumen fehlenden Rest einer 5%igen Ascorbinsäurelösung, die mit Natriumacetat auf ein p_H von 3,8 gebracht wurde.

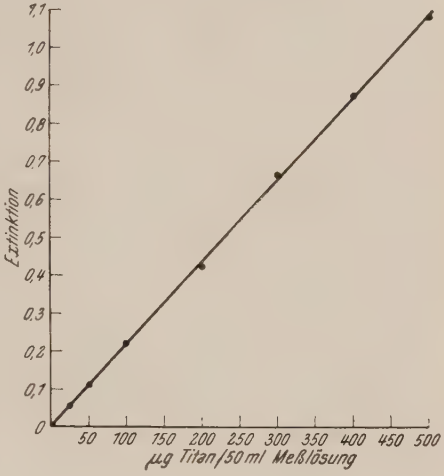


Abb. 3

h) Einfluß von Fremdionen

10 ml einer salzsauren Chrom (III)-chloridlösung, die 2,5 mg Chrom/ml enthielt, wurden zusammen mit 1 ml einer Titansulfatlösung (das sind 100 μg Titan) auf dem Wasserbad eingedampft. Der Eindampfrückstand wurde in 25 ml 1-n Salzsäure gelöst, 12,5 ml 2,5-m Natriumacetatlösung zugegeben und die Lösung mit einer 5%igen Ascorbinsäurelösung, die mit Natriumacetat auf einen p_H-Wert von 3,8 gebracht worden war, auf 50 ml aufgefüllt.

Hierauf wurde die Extinktion gegenüber einer Pufferlösung desselben p_H-Wertes als Leerwert gemessen. Mittels einer Reihe von mit verschiedenen, unter den obigen Versuchsbedingungen stark gefärbten Ionen analog durchgeführten Versuchen wurden die in Tabelle 3 gezeigten Versuchsergebnisse erzielt.

Aus den gemessenen Extinktionswerten, die natürlich auf die in Abb. 2 gezeigten Eichkurven bezogen wurden, errechneten wir die Prozente an wiedergefundenem Titan (4. Kolonne).

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß große Mengen Chrom und Nickel sowie relativ geringe Mengen Vanadium, Molybdän und Uran die photometrische Bestimmung des Titans schon stark zu stören vermögen, so daß eine unmittelbare Anwendung dieser Methode, das heißt ohne vorangehenden Ionenaustausch, nur in jenen Fällen möglich ist, bei denen diese Elemente in solchen Konzentrationen vorhanden sind, daß der Meßfehler 6% nicht überschreitet. Analog zu obigen Versuchen durchgeführte Experimente, bei denen unter den gewählten Versuchsbedingun-

Tabelle 3

Angewendete Menge an Titan in μg	Fremdion	Gleichzeitig anwesende Menge des Fremdions in mg	Wiedergefundenes Titan in %
100	Chrom	25,0	119,5
100	„	10,0	105,2
100	„	5,0	98,0
100	Nickel	25,0	108,7
100	„	10,0	102,1
100	„	5,0	100,0
100	Kobalt	25,0	105,6
100	„	10,0	102,1
100	„	5,0	97,9
100	Vanadium	12,5	433,2
100	„	5,0	240,0
100	„	2,5	172,7
100	Molybdän	12,5	300,0
100	„	5,0	200,0
100	„	2,5	150,0
100	Kupfer	25,0	98,0
100	„	10,0	101,0
100	„	5,0	100,0
100	Uran	0,2	100,5
100	„	0,5	120,5
100	„	1,0	140,0

gen vollständig oder fast farblose Kationen und Anionen, wie z. B. Eisen, Mangan(II), Aluminium, Alkali- und Erdalkalimetalle, seltene Erden, Sulfate, Chloride, Nitrate, Phosphate usw., verwendet wurden, zeigten, daß nur Phosphationen sowie große Mengen an Eisen (über 100 mg/50 ml Meßlösung) die Messungen stören.

Zur Abtrennung einiger störender Kationen wurde die im folgenden beschriebene Ionenaustauschmethode entwickelt.

5. Trennung des Titans von Eisen, Chrom, Nickel und anderen Elementen mittels Ionenaustausches

a) Anreicherung des Titans als Ascorbinatkomplex

(Aufstellung der Eichkurve in Abb. 3)

Das mit 30 ml 1-n Salzsäure und anschließend mit dest. Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschene Harzbett wurde mit 50 ml einer Lösung, die 1 g Ascorbinsäure enthielt und mit der verd. Ammoniaklösung auf einen p_H-Wert von 4 eingestellt wurde, in die Ascorbinatform übergeführt.

1 ml der Titansulfatlösung, die 100 μg Titan/ml enthielt, wurde nach Zusatz von 2 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 ml Wasser, mit H_2O auf 100 ml verdünnt. Diese Lösung wurde dann mit der verd. Ammoniak-

lösung auf einen p_H-Wert von 4 eingestellt und mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch das wie oben angegeben in die Ascorbinatform übergeführte Harzbett fließen gelassen.

Anschließend wurde das Harzbett mit 30 ml einer analog wie zur Vorbehandlung verwendeten Ascorbinsäurelösung vom p_H-Wert 4 und mit 30 ml dest. Wasser gewaschen. Hierauf wurde das Titan mit 1-n Salzsäure eluiert und nach Abschnitt 4 g) spektrophotometrisch bestimmt. Auf völlig analoge Art wurde ein „Säulenleerwert" bereitet. Die Ergebnisse mehrerer mit verschiedenen Titankonzentrationen und Volumina von 1-n Salzsäure analog durchgeführter Versuche sind schon in Tabelle 2 wiedergegeben.

Da schon 25 μg Titan in Form des negativ geladenen Titanascorbinatkomplexes am unteren Teil der Säule mit schwach roter Farbe sichtbar sind, ist es nach einiger Übung leicht möglich, das zur Elution des Titans notwendige Volumen an 1-n Salzsäure festzulegen*. Die Auswahl des Eluierungsmittelvolumens ist, wie aus den in Abschnitt 4 g) gebrachten Ausführungen hervorgeht, sehr wichtig für die anschließend erfolgende spektrophotometrische Bestimmung des Titans. Bezüglich der Eluierbarkeit des Titanascorbinatkomplexes wurde festgestellt, daß er sich mit allen Salzsäurekonzentrationen von 0,1-n aufwärts quantitativ eluieren läßt.

Die Durchbruchkapazität der verwendeten Säulen wurde mit 500 μg Titan bei Anwendung von 100 ml Sorptionslösung und einer Fließgeschwindigkeit von 0,5 ml/min noch nicht erreicht. Sie beträgt unter den oben gewählten Versuchsbedingungen 1 mg Titan, wird aber je nach den Konzentrationen anwesender Anionen mehr oder weniger stark herabgesetzt (s. Abschnitt 5 b). Diese Titanmenge konnte quantitativ mit 100 ml 1-n Salzsäure eluiert werden.

b) Einfluß von Anionen auf die Adsorbierbarkeit des Titanascorbinatkomplexes und dessen Trennung von Eisen

2 ml der Titansulfatlösung, die 100 μg Titan/ml enthielt, wurden zusammen mit 20 ml einer Eisen(III)-chloridlösung, die 10 mg Fe/ml enthielt, in einer Quarzschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 5 ml 4-n Salzsäure gelöst und die Lösung nach Zugabe von 2 g Ascorbinsäure (gelöst in 20 ml Wasser) mit 80 ml dest. Wasser verdünnt. Diese Lösung wurde dann, wie in Abschnitt 5 a) bereits beschrieben, weiterbehandelt und die Säulenoperation durchgeführt. Die photometrische Messung des Titans im Eluat ergab, daß dieses zu 72%

* Dies gilt jedoch nicht, wenn die Sorptionslösung größere Mengen an Chlorid-, Nitrat- oder Sulfationen enthält, da durch diese die Titanascorbinatzone auf der Säule zu stark verbreitert ist, so daß derart geringe Titankonzentrationen nicht mehr sichtbar sind.

am Harz festgehalten worden war. Das Eisen wird, da es bei dem verwendeten p_H-Wert von 4 keinen negativ geladenen Ascorbinatkomplex bildet, am Austauscher nicht festgehalten, wodurch eine quantitative Trennung vom Titan erfolgt.

Tabelle 4

Art und Konzentration der Säure	Angewendetes Volumen der Säure in ml	Wiedergefundenes Titan in %
4-n Salzsäure	5,0	72
	2,5	100
4-n Schwefelsäure	5,0	95
	2,5	100
4-n Salpetersäure	5,0	70
	2,5	100

Eine Reihe analog durchgeführter Versuche, bei denen nur die zur Aufnahme des Eindampfrückstandes verwendete Säureart und Säuremenge geändert wurden, führten zu den in Tabelle 4 gezeigten Ergebnissen. Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, haben jeweils 2,5 ml 4-n Säure der verwendeten drei Säurearten keinerlei Einfluß auf die Adsorbierbarkeit des Titanascorbinatkomplexes. Da aus den schon früher[10] dargelegten Gründen die Salzsäure den anderen Säuren vorzuziehen ist, wird im folgenden Abschnitt nur der Einfluß von Chloridionen auf die Adsorbierbarkeit des Titanascorbinatkomplexes bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisenionen untersucht.

c) Einfluß der Chloridionenkonzentration

Es wurden eine Reihe von Versuchen analog zu b) durchgeführt, bei denen jeweils 100 μg Titan, 100 mg Eisen, 2 ml 4-n Salzsäure und verschiedene Mengen an Natriumchlorid angewendet wurden. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5

Menge an angewendetem Natriumchlorid in g	Wiedergefundenes Titan in %
1	100
2	55
3	45

Diese Ergebnisse zeigen, daß schon die Anwesenheit von mehr als 1 g Natriumchlorid die quantitative Adsorption von 100 μg Titan unmöglich macht. Aus diesem Grunde darf eine titanhältige Aufschlußlösung nur sehr wenig Natriumchlorid enthalten, insbesondere dann, wenn mit höheren Titankonzentrationen zu rechnen ist. Im Vergleich zu der Chloridempfindlichkeit des Vanadiumascorbinatkomplexes[10], bei dessen Adsorption sich schon die Anwesenheit von mehr als 420 mg Chloridionen störend auswirkt, liegen hier die Verhältnisse schon be-

deutend günstiger, aber dennoch äußerst schlecht in Beziehung auf die sehr geringe Empfindlichkeit, die der Uranylascorbinatkomplex gegenüber Chloridionen aufweist[9].

d) Trennung des Titans von Chrom, Nickel und Kobalt; Einfluß von mitadsorbierten Elementen

In Analogie zu den in Abschnitt 5 a) beschriebenen Versuchen wurden, wie aus Tabelle 6 hervorgeht, eine Reihe von Experimenten ausgeführt, die zu den dort angegebenen Versuchsergebnissen führten.

Tabelle 6

Angewendete Menge an Titan in μg	Kation	Gleichzeitig angewendetes Kation in mg	Wiedergefundenes Titan in %
100	Cr	100,0	97
100		50,0	100
100		25,0	102
100	Ni	100,0	99
100		50,0	96
100		25,0	100
100	Co	100,0	100
100		50,0	96
100		25,0	100
100	Th*	1,0	100
100	Zr*	1,0	100
100	U*	0,1	102
100		0,2	105
100		0,3	110
100	V*	0,25	100
100		0,5	105
100		1,0	125
100	Mo*	1,0	100
100		2,0	90
100	W*	0,5	100
100		1,0	60
100	Cu	0,5	110
100		1,0	200

Die mit * bezeichneten Kationen werden zusammen mit dem Titan am Austauscher festgehalten[9,10]. Wie aus den in Tabelle 6 gezeigten Versuchsergebnissen hervorgeht, werden die nicht mitadsorbierten Elemente Chrom, Nickel und Kobalt quantitativ vom Titan abgetrennt. Von den als Ascorbinatkomplexe mitadsorbierten Ionen stören in größerer Menge die Elemente Uran, Vanadium, Molybdän und Wolfram. Der Grund hierfür ist einerseits darin zu suchen, daß sie infolge ihrer größeren

Adsorbierbarkeit (mit Ausnahme des Vanadiums) die Adsorption des Titanascorbinatkomplexes stören und anderseits bei der Elution des Titans vollständig (Uran und Vanadium) oder teilweise (Molybdän und Wolfram) mit in das Eluat gelangen und dadurch die photometrische Bestimmung (s. Tabelle 3) des Titans empfindlich beeinflussen. Thorium und Zirkonium scheinen eine bedeutend geringere Adsorbierbarkeit als Titan aufzuweisen, da sie selbst in zehnfachem Überschuß keinerlei Störung der Säulenoperation hervorriefen. Das einzige Element, das die Säulenoperation sehr empfindlich störte, war Kupfer. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß bei Durchführung der Trennungsoperation Kupfer(I)-oxyd bzw. metallisches Kupfer ausfiel, das am Austauscher haften blieb und bei der darauffolgenden Elution des Titans teilweise zusammen mit diesem und der aus der Säule eluierten Ascorbinsäure ins Eluat gelangte. Dabei scheint eine Reduktion zu metallischem Kupfer zu erfolgen, das dann die darauffolgende photometrische Bestimmung des Titans auf das empfindlichste stört.

Auf Grund dieser Versuche muß gesagt werden, daß bei Anwesenheit größerer Kupfermengen eine Säulenoperation keinerlei Vorteile mit sich bringt, wohl aber, wie aus Tabelle 3 hervorgeht, die direkte Anwendung der photometrischen Methode zum Ziele führt.

e) Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Titans in Mineralen

1. Direkte Anwendung der photometrischen Methode

0,5 bis 1 g des mit der fünf- bis zehnfachen Menge wasserfreier Soda in einem Platintiegel aufgeschlossenen Materials werden nach dem Lösen der erkalteten Schmelze in 4-n Salzsäure in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Zur Unlöslichmachung der Kieselsäure wird der Rückstand zwei- bis dreimal in einigen Milliliter 4-n Salzsäure aufgenommen und erneut zur Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wird dann in 20 ml 4-n Salzsäure gelöst und die Kieselsäure abfiltriert. Hierauf wird mit 20 ml 1-n Salzsäure und 60 ml dest. Wasser nachgewaschen. Dem 100 ml betragenden, 1-n salzsauren Filtrat werden 25 ml als aliquoter Teil entnommen und mit 12,5 ml 2,5-m Natriumacetatlösung versetzt. Diese Lösung wird dann mit einer 5%igen Ascorbinsäurelösung, die mit Natriumacetat auf einen p_H-Wert von 3,8 gebracht wurde, auf 50 ml aufgefüllt. Anschließend wird die Extinktion gegenüber einer auf analoge Weise bereiteten Pufferlösung als Leerwert bei der Empfindlichkeit 4 gemessen und die Extinktion mit der Eichkurve der Abb. 2 verglichen. Sollte die Lösung jedoch einen violetten oder grünlichen Farbton aufweisen, so muß eine Säulenoperation (siehe im folgenden) durchgeführt werden. Die Ergebnisse von fünf Titananalysen sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

2. Anreicherung des Titans als Ascorbinatkomplex zu seiner Trennung von den die direkte Methode störenden Elementen

Vorbehandlung des Harzbettes:

Das mit 30 ml 1-n Salzsäure und anschließend mit dest. Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschene Harzbett wurde mit 50 ml einer Ascorbinsäurelösung, die 1 g Ascorbinsäure enthielt und mit der verd. Ammoniaklösung auf einen p_H-Wert von 4 eingestellt wurde, in die Ascorbinatform übergeführt.

Sorptionsvorgang:

Ein aliquoter Teil des nach Abschnitt 5 e), 1 erhaltenen, 100 ml betragenden 1-n salzsauren Filtrats, der nicht mehr als 1 g Natriumchlorid enthalten darf, wurde mit 2 g Ascorbinsäure (gelöst in 20 ml dest. Wasser) versetzt und die Lösung mit dest. Wasser auf 100 ml verdünnt. Diese Lösung wurde dann mit der verd. Ammoniaklösung auf einen p_H-Wert von 4 eingestellt und mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min durch das wie oben angegeben in die Ascorbinatform übergeführte Harzbett fließen gelassen.

Waschvorgang:

Anschließend wurde das Harzbett mit 50 ml einer analog wie zur Vorbehandlung verwendeten Ascorbinsäurelösung vom p_H-Wert 4 und mit 30 ml dest. Wasser gewaschen.

Elution des Titans:

Hierauf wurde das Titan je nach der zu erwartenden Titanmenge mit 25, 50 oder 100 ml 1-n Salzsäure unmittelbar in einen dem Volumen der Elutionsflüssigkeit entsprechenden Meßkolben eluiert.

Quantitative Bestimmung des Titans:

Anschließend wurde dem Eluat ein aliquoter Teil von 25 ml entnommen, das Titan nach Abschnitt 4 g) spektrophotometrisch bestimmt und die in Beziehung auf einen „Säulenleerwert" gemessene Extinktion mit der Eichkurve in Abb. 3 verglichen. Die Herstellung der meßfertigen Lösung muß sofort nach der Elution durchgeführt werden.

Tabelle 7

Art der Probe	Nach der H_2O_2-Methode gefundenes Titan in %	Nach der direkten Methode gefundenes Titan in %	Nach vorangehender Säulenoperation gefundenes Titan in %
Silikatgestein ...	0,40	0,41	0,39
	0,10	0,093	0,094
	0,38	0,385	0,40
Bauxit	0,90	0.87	0,86

Auf diese Weise wurden fünf Titananalysen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 7 aufgezeigt sind. Die aus jeweils ein und derselben Lösung mittels der direkten Methode und nach vorangehendem Ionenaustausch erhaltenen Ergebnisse wurden nach der Wasserstoffperoxydmethode[1] überprüft.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den erhaltenen Versuchsergebnissen, so daß mit Ausnahme von Kupfer-, Uran-, Vanadium-, Molybdän- und Wolframmineralen sowie von Phosphaten einer generellen Anwendung dieser Methode nichts im Wege steht.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *F. Hecht* für seine Unterstützung, die für das Zustandekommen dieser Arbeit von großer Bedeutung war.

Zusammenfassung

Die vorliegende Methode gestattet, sowohl Mikrogramm- wie auch Milligrammengen Titan in Mineralen entweder ohne vorangehende Abtrennung oder nach einer Ionenaustauschoperation mit beträchtlicher Genauigkeit zu bestimmen. Die Grundlage für die photometrische Bestimmung ist der sehr stark gelb gefärbte und stabile Titanascorbinatkomplex, für den Ionenaustausch aber die Tatsache, daß dieser Komplex eine negative Ladung aufweist, wodurch die Möglichkeit geschaffen wird, ihn zum Unterschied von anderen Elementen, wie z. B. Eisen, Chrom und Nickel, am stark basischen Anionenaustauscher Amberlite I. R. A.-400 (Ascorbinatform) anzureichern und so das Titan von einigen die direkte photometrische Bestimmung störenden Fremdionen abzutrennen.

Wie durch eine Reihe von Mineralanalysen festgestellt wurde, werden mittels dieser Methode ebenso gute Ergebnisse wie nach anderen bisher üblichen Methoden erzielt.

Summary

The method described here permits a quite accurate determination of microgram as well as milligram amounts of titanium in minerals either without previous separation or after an ion exchange operation. The basis of the photometric determination is the very intensely yellow and stable titanium ascorbate complex, while the ion exchange is based on the fact that this complex has a negative charge, which provides the possibility of gathering it, in contrast to other elements such as iron, chromium, nickel, on a highly basic anion exchanger Amberlite I. R. A.-400 (ascorbate form) and thus of separating the titanium from several foreign ions, which interfere with the direct photometric determination.

A series of mineral analyses demonstrated that the results are just as good as those yielded by the ordinary procedures.

Résumé

La méthode présentée permet de déterminer, avec une très grande précision, le titane dans les roches, soit à l'échelle du microgramme, soit à l'échelle du

milligramme, sans séparation préalable, ou encore après une opération d'échange d'ions. Le dosage photométrique est fondé sur l'existence du complexe ascorbate de titane fortement coloré en jaune et stable; ce complexe présente pour l'échange d'ions l'avantage d'être chargé négativement, ce qui rend possible, contrairement à d'autres éléments comme le fer, le chrome et le nickel, d'enrichir ces solutions (sous forme de l'ascorbate) à l'aide d'un échangeur d'anions basique, l'Amberlite I. R. A.-400, permettant ainsi de séparer le titane des quelques ions etrangers gênants pour la détermination photométrique directe. Une série d'analyses de minéraux a permis d'établir que cette méthode permet d'obtenir d'aussi bons résultats que les autres méthodes habituellement utilisées jusqu'à ce jour.

Literatur

[1] *E. B. Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals. 2nd Ed. New York: Interscience, 1950. S. 512.

[2] *K. Gardner*, Analyst **76**, 485 (1951).

[3] *Gyula Almassy* und *Pál Szarvas*, Tudományok Osztályáok Kozlemenyei **3**, 413 (1953); durch Chem. Abstr. **1955**, 5205.

[4] *Arnošt Okač* und *L. Somner*, Chem. Listy **47**, 659 (1953); durch Chem. Abstr. **1954**, 3189.

[5] *S. I. Gusev* und *R. G. Beiles*, Otdel. Khim. Nauk **5** (8), 68 (1954); durch Chem. Abstr. **1955**, 12190.

[6] *Thoru Nozaki*, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **75**, 937 (1954); durch Chem. Abstr. **1955**, 6026.

[7] *Ch. Venkateswarlu, M. Sanker Das* und *V. T. Athavale*, Proc. Indian Acad. Sci. **40** A, 260 (1954); durch Chem. Abstr. **1955**, 7446.

[8] *J. Xavier, A. K. Chakraburtty* und *P. Ray*, Science and Culture (India) **20**, 146 (1954); durch Chem. Abstr. **1955**, 2935.

[9] *J. Korkisch, A. Farag* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 415.

[10] *J. Korkisch* und *A. Farag*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, im Druck.

[11] *Y. Yoshino* und *M. Kojima*, Bull. Chem. Soc. Japan **23**, 46 (1950); durch Brit. Abstr. **1951**, 683.

[12] *W. E. Brown*, Thesis, Rutgers University, 1950.

[13] *W. E. Brown* und *W. Rieman III*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1278 (1952).

[14] *Ying-Mao Chen*, J. Chinese Chem. Soc. (Taiwan), Ser. II, **1**, 46 (1954).

[15] *I. P. Alimarin, T. A. Belyavskaya* und *L. A. Bezhanova*, Zhur. analit. Khim. **12**, 377 (1957).

[16] *J. L. Hague, E. D. Brown* und *H. A. Bright*, J. Res. Nat. Bur. Stand. **53**, 261 (1954).

[17] *H. Teicher* und *L. Gordon*, Analyt. Chemistry **23**, 930 (1951).

[18] *K. A. Kraus, F. Nelson* und *G. W. Smith*, J. Physic. Chemistry **58**, 11 (1954).

[19] *U. Schindewolf*, Mass. Inst. Tech., Lab. Nucl. Sci. Progress Report, August, **1956**; Analyt. Chemistry, im Druck.

[20] *M. N. Nadkarni, M. S. Varde* und *V. T. Athavale*, Analyt. Chim. Acta **16**, 21 (1957).

[21] *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley; Stockholm: Almqvist & Wiksell. 1953. S. 95.

Aus dem Werkstoff-Hauptlaboratorium der Siemens & Halske AG., Karlsruhe

Identifizierung von Objektverunreinigungen mit Feinbereichsbeugung

Von

E. Fuchs

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Januar 1958)

Das Anwendungsgebiet der Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung wurde durch die sogenannte Feinbereichsbeugung* wesentlich bereichert. Mit Hilfe dieser Beugungstechnik ist es möglich, sehr geringe Substanzmengen zu identifizieren und stoffliche Unterschiede in übermikroskopisch kleinen Bezirken zu analysieren. Bei der Röntgenfeinstrukturanalyse ist es mitunter nicht zu vermeiden, daß ein Präparat mehrere beugungsfähige Substanzen enthält und daher im Beugungsbild mehrere Diagramme überlagert sind. Die Feinbereichsbeugung erlaubt demgegenüber eine Trennung der Substanzen und eine Zuordnung der Struktur zum entsprechenden Objekt. Da jedoch die Röntgenbeugung genauere Ergebnisse liefert, wird man auf ihren Einsatz nicht verzichten und sie als Ergänzung zur Feinbereichsbeugung benutzen, sofern genügend Material für eine Röntgenaufnahme zur Verfügung steht.

Einsatz der Feinbereichsbeugung

Für Feinbereichsbeugungsaufnahmen wird der gewünschte Objektbereich aus dem vom Objektiv erzeugten ersten Zwischenbild durch eine Blende (Selektorblende) ausgewählt. Mit der Zwischenlinse, die im Strahlengang hinter der Objektivlinse liegt, kann wahlweise das Objekt oder das Beugungsbild abgebildet werden. Man hat darüber hinaus die Möglichkeit, durch kontinuierliches Ändern der Erregung der Zwischenlinse nacheinander alle zwischen Bildebene und Brennebene des Objektivs liegenden Ebenen abzubilden. Die Feinbereichsbeugungseinrichtung ge-

* Die hier berichteten Untersuchungen mit Feinbereichsbeugung wurden mit dem Siemens-Elektronenmikroskop Elmiskop I[1] ausgeführt.

stattet ferner die Herstellung von Dunkelfeldaufnahmen mit definierten Beugungsreflexen. Wird im Feinbereichsbeugungsbild ein einzelner Bragg-Reflex mit der Objektivaperturblende ausgeblendet, so erscheint nach Umschalten auf Abbildung der diesen Reflex erzeugende Objektbereich im Lichte seines Reflexes. Ein Beispiel für die Wirkung der Feinbereichsbeugung zeigt Abb. 1.

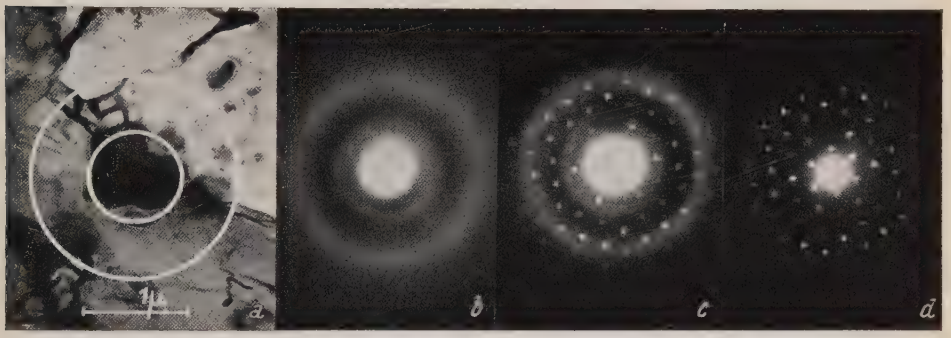


Abb. 1. Einengung des Objektbereichs bei Feinbereichsbeugung
(*a*) Silikatteilchen auf SiO-Trägerfolie, (*b*) Beugungsbild des gesamten Objektbereichs, (*c*) Beugungsbild eines Objektbereichs von 2 μ ∅, (*d*) Beugungsbild eines Objektbereichs von 0,8 μ ∅

Die Aufnahme (*a*) gibt ein zirka 1 μ großes Magnesiumsilikatteilchen wieder, das auf einem SiO-Film haftet. Wird der gesamte Objektbereich von 70 μ Durchmesser, den die Folie überspannt, zur Beugung herangezogen, so sind im Beugungsbild (*b*) lediglich die diffusen Ringe der amorphen Trägerfolie zu erkennen. Das Beugungsbild des Teilchens wird davon völlig überstrahlt. Wird mittels der Selektorblende der Feinbereichsbeugungseinrichtung ein im Durchmesser 2 μ großer Bereich des Objektes [in Abb. 1 (*a*) durch den großen Kreis angedeutet] ausgeblendet, in dessen Mitte das Teilchen liegt, so erscheint nunmehr neben den diffusen Ringen der Folie das Beugungsbild des Teilchens (*c*), das hier in einkristalliner Form vorliegt. Nach weiterem Einengen des Objektbereichs auf 0,8 μ Durchmesser [kleiner Kreis in Abb. 1 (*a*)] tritt im Beugungsbild (*d*) der diffuse Untergrund noch weiter zurück, und jetzt sind auch die innersten Interferenzen des Teilchens deutlich zu erkennen, die zur Identifizierung besonders von Silikaten unbedingt notwendig sind.

Man sieht, daß die Feinbereichsbeugung auf sehr geringe Substanzmengen anspricht. Eine grobe Abschätzung ergibt, daß größenordnungsmäßig noch 10^{-14} g Substanz mittlerer Dichte nachgewiesen werden kann. Bei wesentlich geringeren Substanzmengen wird das Beugungsbild zu intensitätsschwach. *Die Feinbereichsbeugung ist damit ein analytisches Hilfsmittel hoher Empfindlichkeit*, das sich mit Erfolg für sehr viele Probleme der Werkstoff-Physik und -Chemie einsetzen läßt.

Abb. 2 ist ein typisches Beispiel für die Analyse lokaler Unterschiede in der Objektstruktur. Ein SiO-Film, der bei den üblichen Abdruckmethoden[2] verwendet wird und im allgemeinen amorph ist, wurde durch intensive Elektronenbestrahlung im Elektronenmikroskop umgewandelt. In der Abb. (*a*) ist an der Stelle I die Folie noch unverändert. Das dazugehörige Beugungsbild (*b*) zeigt die für amorphe Substanzen charakteristischen diffusen Interferenzen. An der Stelle II ist unter dem Einfluß der Elektronenstrahlung die Folie zu elementarem Silizium reduziert

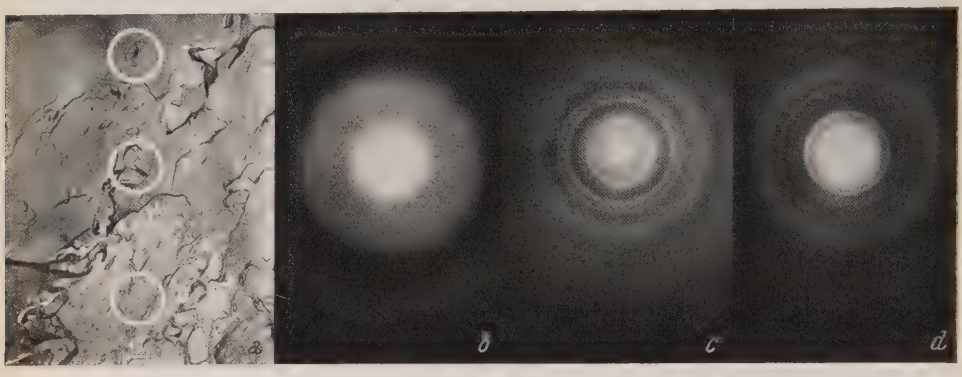


Abb. 2. Erfassung von lokalen Objektunterschieden
(*a*) SiO-Film, der z. T. durch Elektronenbestrahlung umgewandelt wurde, (*b*) Beugungsbild von Bereich I, amorphes SiO, (*c*) Beugungsbild von Bereich II, Si, (*d*) Beugungsbild von Bereich III, SiC

worden. Bei noch stärkerer Elektronenbestrahlung reagiert das Silizium mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen, die immer im Mikroskopvakuum vorhanden sind, zu Siliziumcarbid, wie aus dem Beugungsdiagramm dieses Objektbereichs geschlossen werden kann.

Die große Empfindlichkeit der Feinbereichsbeugung birgt die Gefahr in sich, daß Teilchen dem Untersuchungsobjekt zugeordnet werden, die ursprünglich gar nicht zu diesem gehören, sondern auf andere Weise auf den Objektträger gelangt sind. So ist es denkbar, daß die im Elektronenmikroskop auftretende Objektverschmutzung* zu Fehlschlüssen führen könnte. Diese Art der Objektverunreinigung ist jedoch meist leicht als solche an der Kohlehüllenbildung zu erkennen. Es gibt jedoch noch andere Objektverunreinigungen, die nicht ohne weiteres als nicht zum Untersuchungsobjekt zugehörig zu erkennen sind.

So können z. B. Staubteilchen aus der Atmosphäre, die sich auf dem Objektträger niedergelassen haben, zu Fehlschlüssen führen. Auf Objekt-

* Diese Objektverschmutzung wird hervorgerufen durch organische Dämpfe, die sich unter geringem Dampfdruck im Vakuum des Mikroskops befinden. Werden solche Dämpfe, die sich auch auf dem Objekt niederschlagen, von Elektronen getroffen, so entsteht Kohlenstoff[3].

trägern, die einige Wochen einer Laboratoriumsatmosphäre ausgesetzt waren, wurden Sulfate, Silikate und Kochsalz gefunden. Bei den in Karlsruhe durchgeführten Versuchen befanden sich nach dieser Zeit

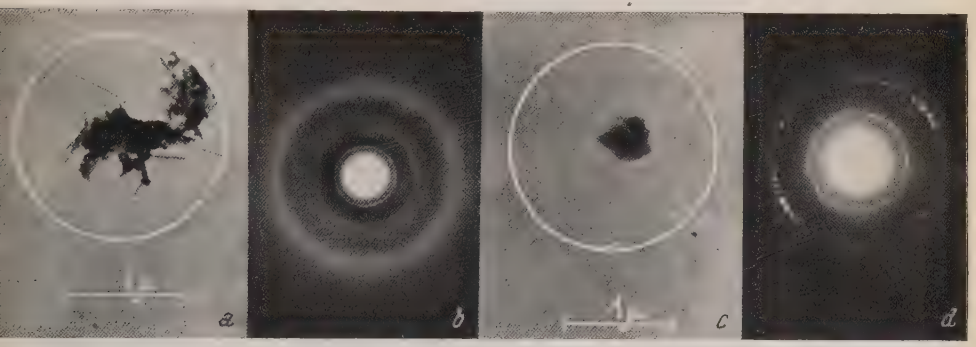


Abb. 3. Kohleteilchen auf Trägerfolien aus Kohlenstoff

größenordnungsmäßig 10 Staubteilchen von zirka 1 bis 3 μ Größe auf einer Objektblendenöffnung von 70 μ Durchmesser.

Auch durch die Präparationstechnik können beugungsfähige Teilchen auf den Objektträger gelangen. Trägerfolien, die aus einem Kollodiumfilm mit aufgedampfter Kohlehaut nach dem Verfahren von *Bradley* bzw. *Pfeiffer*[4] bestehen, sind im allgemeinen amorph. Eine genauere Untersuchung der Schicht mit Feinbereichsbeugung zeigte jedoch, daß sich auf ihr kleine nadelförmige oder schuppenförmige Teilchengruppen bilden, die kristallin sind und scharfe Beugungsdiagramme des Kohlenstoffs liefern (Abb. 3). Wahrscheinlich sind diese Teilchen beim Aufdampfen aus den Kohleelektroden herausgeschleudert worden.

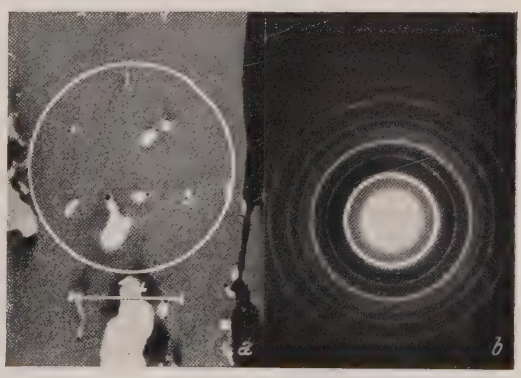


Abb. 4. Wolfram aus Verdampferschiffchen auf bedampften Objekten

Beim Bedampfen von Präparaten werden häufig Wolframschiffchen verwendet, die die zu verdampfende Substanz enthalten. Mit Feinbereichsbeugung konnten auf Objekten, die auf diese Weise bedampft waren, Spuren von feinteiligem Wolfram nachgewiesen werden (Abb. 4),

die vom Material des Verdampferschiffchens herrührten. Während des Aufdampfens der gewünschten Substanz verdampft auch etwas Wolfram aus dem Schiffchen und schlägt sich auf dem Objekt nieder.

Bei der Triafol-SiO-Präparationstechnik treten häufig — besonders, wenn sie als Abklatschverfahren (stripping technique) angewandt wird — im Feinbereichsbeugungsbild Diagramme auf, die Silikaten zuzuordnen sind. Die dazugehörigen Teilchen erscheinen im elektronenmikroskopischen Bilde schuppenförmig mit einer Linearausdehnung von durchschnittlich etwa $1\,\mu$ (Abb. 5).

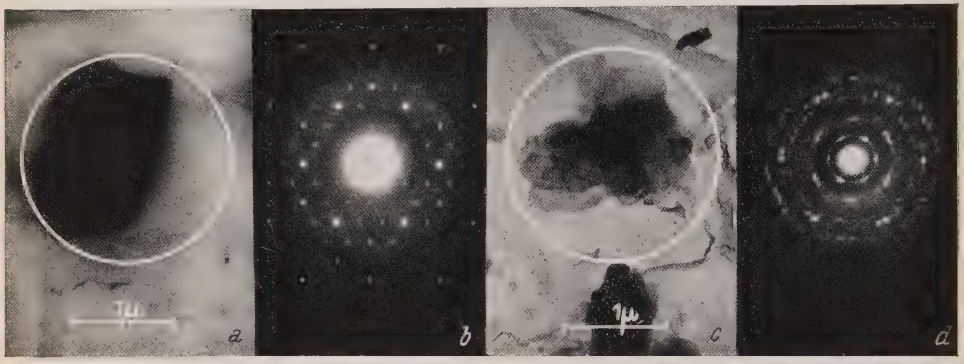


Abb. 5. Silikatteilchen auf Präparaten, die nach der Triafol-SiO-Technik hergestellt sind

Sie kommen als Einkristalle, zum Teil aber auch in Gruppen von mehreren Kriställchen vor. Diese Teilchen sind mit großer Wahrscheinlichkeit als Aluminium- oder Magnesiumsilikate anzusprechen. Um zu klären, woher diese Verunreinigungen stammen, wurden verschiedene Präparationsverfahren genauer untersucht. Es zeigte sich, daß die Teilchen nur bei den Verfahren auftraten, bei denen Triafol verwendet wurde. Eine Röntgenaufnahme von Triafolrückständen bestätigte schließlich, daß die gefundenen Substanzen von vornherein im Triafol vorhanden sind.

Fehlergrenzen der Feinbereichsbeugung

Bei der Auswertung der mit Feinbereichsbeugung gewonnenen Aufnahmen ist zu beachten, mit welcher Genauigkeit aus den Beugungsaufnahmen die Gitterkonstanten der betreffenden Objekte ermittelt werden können. Da bei dieser Beugungsanordnung das Beugungsbild mit elektromagnetischen Linsen abgebildet wird, wirken sich Abbildungs- und Einstellfehler auf die im Endbild erscheinenden Beugungsringdurchmesser aus.

Sphärische Aberration und Verzeichnung bewirken eine etwas fehlerhafte Lage der Interferenzen. Der aus den Beugungsringen ermittelte

Wert der Gitterkonstanten ändert sich scheinbar mit dem Ringdurchmesser. Bei der praktischen Auswertung der Beugungsdiagramme wird der Netzebenenabstand d aus dem Beugungsringdurchmesser D mittels der einfachen Beziehung

$$d = \frac{k}{D} *$$

berechnet. k ist die sogenannte Apparatkonstante, die von den Gerätedimensionen und der benutzten Elektronenwellenlänge abhängt. Die Abbildungsfehler verursachen eine gewisse Abhängigkeit der Konstanten k vom Ringdurchmesser D. Ändert sich D auf der Photoplatte von 10 mm auf 50 mm, so wächst k um etwa 1,5%.

Eine falsche Einstellung der an der Abbildung des Beugungsbildes beteiligten Linsen wirkt sich auf das Beugungsbild durch fehlerhaften Abbildungsmaßstab aus. Da die Kontrolle der Linsen subjektiv erfolgt, nämlich durch Einstellung auf beste Schärfe, ist eine fehlerhafte Einstellung möglich und abhängig vom Bearbeiter, der das Gerät bedient. Im Mittel ist hierbei mit einem Fehler von etwa 1% zu rechnen.

Zusammenfassung

Die Feinbereichsbeugungseinrichtung am Elektronenmikroskop erlaubt den Nachweis und gegebenenfalls die Identifizierung von Substanzmengen bis herab zu etwa 10^{-14} g. Durch diese große Empfindlichkeit können Spuren von Objektverunreinigungen bei analytischen Untersuchungen miterfaßt werden und unter Umständen fälschlich als Objekteinzelheiten angesprochen werden. Staubteilchen aus der Luft und Teilchen, die durch die Präparationstechnik auf die Objekte gelangen, wurden mit Feinbereichsbeugung bei Untersuchung verschiedener Präparationsverfahren identifiziert.

Summary

The fine region diffraction device on the electron microscope permits the detection and if necessary the identification of amounts of material down to around 10^{-14} g. Because of this extreme sensitivity, traces of object impurities can be included along with the specimen and under some cicumstances falsely ascribed to object details. Dust particles from the air and particles, which arrive on the objects through the preparation technique, are identified with fine region diffraction when studying various preparation procedures.

* In der um den Winkel α gegen den Primärstrahl geneigten Richtung entsteht ein Beugungsreflex, wenn α, Wellenlänge λ und Netzebenenabstand d die Braggsche Gleichung $\lambda = 2\,d \cdot \sin \alpha/2$ erfüllen. Der Beugungsringdurchmesser D beträgt dann in der Beobachtungsebene, die vom Präparat den Abstand L hat, für kleine α ($\alpha = D/2\,L$):

$$D = \frac{2\,\lambda\,L}{d} = \frac{k}{d}.$$

Résumé

Le dispositif pour fournir des images de diffraction de très petites portions de l'objet utilité en microscopie électronique permet de mettre en évidence et, éventuellement d'identifier, des quantités de substances jusqu'à une limite inférieure d'environ 10^{-14} g. Il en résulte que lors de recherches analytiques, cette sensibilité élevée permet de déterminer des traces de souillures et de les attribuer faussement à des particularités des objets examinés. Mais grâce à la méthode de diffraction utilitée il est possible d'identifier les particules de poussières qui proviennent de l'air ainsi que celles qui proviennent des techniques de préparation de l'objet mises en œuvre, au cours de recherches portant sur différentes de ces dernières.

Literatur

[1] *E. Ruska* und *O. Wolff*, Z. wiss. Mikroskop. mikroskop. Techn. **62**, 465 (1956).

[2] *H. Pfisterer*, Naturwiss. **40**, 106 (1953).

[3] *H. König*, Z. Physik **129**, 483 (1951); *H. König* und *G. Helwig*, Z. Physik **129**, 491 (1951).

[4] *D. E. Bradley*, Brit. J. Appl. Physics **5**, 65 (1954); *I. Pfeiffer*, Naturwiss. **42**, 508 (1955).

Mikroanalytisches Laboratorium, Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví, ČSR.

Papierchromatographische Trennung mehrkerniger Aromaten und ihrer Oxydationsprodukte

XXVIII. Mitteilung über Identifizierung organischer Verbindungen[1]

Von

J. Gasparič

(Eingegangen am 6. Februar 1958)

Vor kurzem erschienen in der Literatur einige Mitteilungen[2–4] über die papierchromatographische Trennung mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie eine Arbeit über die Trennung einiger Chinone und Kohlenwasserstoffe mittels Heißchromatographie[5]. Während derselben Zeit benutzten wir zur Analyse der Oxydationsprodukte kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe eine neue papierchromatographische Methode. Da ein solches Problem bisher, soweit uns bekannt ist, mittels Papierchromatographie nicht gelöst wurde, wollen wir an dieser Stelle über unsere Resultate berichten.

Lösungsmittelsysteme

Wir konnten die Trennung aller in Frage kommenden Verbindungen durch Benützung dreier Lösungsmittelsysteme erzielen. Im System Dimethylformamid/Hexan (S_1), das schon *Tarbell* und Mitarbeiter[6] zur papierchromatographischen Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe benutzten, wanderten die von uns geprüften Kohlenwasserstoffe meist in der Nähe der Lösungsmittelfront, die Chinone und Hydroxyverbindungen blieben über das ganze Chromatogramm gut verteilt, während sich die betreffenden Säuren am Start befanden (Tabelle 1 bis 3). Ein großer Vorteil dieser Methode ist ihre Schnelligkeit: bei Verwendung des Papiers Whatman Nr. 4 durchläuft die mobile Phase eine Wanderungsstrecke von zirka 30 cm vom Start in $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Im Falle des zweiten Lösungsmittelsystems, α-Bromnaphthalin/90%ige Essigsäure (S_2), ist die

Tabelle 1. R_f-Werte kondensierter Aromaten und ihrer Oxydationsprodukte in den Systemen Dimethylformamid/Hexan (S_1) und α-Bromnaphthalin/90%ige Essigsäure (S_2)

Verbindung	R_f-Werte		Fluoreszenz im UV-Licht	Andere Methoden zur Sichtbarmachung*
	S_1	S_2		
Anthracen	0,91	0,15	violett	—
2-Methyl-anthracen	0,94	0,11	violett	—
Dianthryl-9,9'	0,95	0,02	hellblau	—
Anthron	0,64	—	leuchtend	—
Oxanthron	0,27	—	gelb	—
Dianthrachinon	0	0,04	gelb	—
Dianthranol-10,10'	0	—	gelb	—
Anthrachinon	0,73	0,25	gelbgrün**	—
Anthrachinon-1,2	0,04	0,44	rosa**	D_1: gelbe Fluoreszenz
Anthrachinon-1,4	0,51	0,35	—	gelber Fleck
2-Methyl-anthrachinon	0,81	0,13	grün**	—
Phenanthren	0,92	0,15	schwach violett	—
Phenanthrenchinon	0,16	0,37	—	orangefarbener Fleck, D_1: gelbe Fluoreszenz
Pyren	0,90	0,07	hellblau	—
Pyrenchinon-3,8	0,05 Str.	0,35	braungelb	—
Pyrenchinon-3,10	0,05 Str.	0,38	rotorange	—
Fluoranthen	0,92	0,12	hellblau	
Dibenzanthracen	0,88	0,04	gelb	—
Benzpyren	0,88	0,04	hellblau	—
Carbazol	0,22	0,43	schwach violett	D_2: grüne Färbung
Acridin	0,45	0,89	hellblau	D_2: gelbe Färbung

* D_1: Sichtbarmachung mit o-Phenylendiamin + Trichloressigsäure; D_2: Sichtbarmachung mit Antimonpentachlorid.

** Fluoreszenz erst nach Bestrahlung mit Hg-Lampe ohne Filter.

Reihenfolge der Verbindungen am Chromatogramm umgekehrt, die Kohlenwasserstoffe haben geringere R_f-Werte als ihre Oxydationsprodukte. Diese Methode hat den Vorteil, daß größere Konzentrationen der zu trennenenden Stoffe auf die Chromatogramme aufgetragen werden können, ohne daß dies auf die Qualität der Flecke einen Einfluß hätte. Das dritte Lösungsmittelsystem, Äthanol : Ammoniak : Wasser (80 : 4 : 16)[7] (S_3), eignete sich zur Trennung der betreffenden Säuren (Tabelle 4). Die Kohlenwasserstoffe wandern in diesem Lösungsmittelsystem in der Nähe der Lösungsmittelfront.

Darstellung der Chromatogramme

Die Imprägnierung der Papiere führten wir in üblicher Weise aus, d. h. wir zogen die Papierstreifen (13 × 40 cm) durch eine 25%ige

alkoholische Dimethylformamidlösung oder eine 10%ige Lösung von α-Bromnaphthalin in Chloroform und ließen sie 10 bis 15 Minuten an der Luft bei Zimmertemperatur hängen. In beiden Fällen benutzten wir Whatmanpapier Nr. 4, für die Trennung der Säuren das Papier Schleicher und Schüll 2045b. Die zu trennenden Stoffe wurden auf die Chromatogramme in Benzol, Chloroform oder Alkohol, die Säuren in Ammoniak gelöst aufgetragen. In allen Fällen chromatographierten wir absteigend.

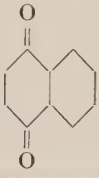
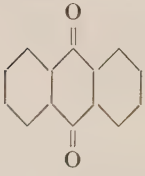
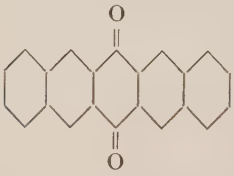
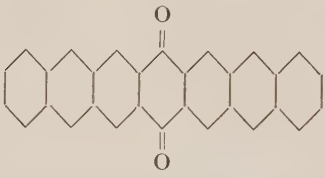
Tabelle 2. R_f-Werte einiger Naphthochinone, Hydroxyanthrachinone und verwandter Derivate in den Systemen Dimethylformamid/Hexan (S_1) und α-Bromnaphthalin/90%ige Essigsäure(S_2)

Verbindung	R_f-Werte		Sichtbarmachung*
	S_1	S_2	
α-Naphthochinon	0,52	0,55	D_1: brauner Fleck
β-Naphthochinon	0,06	0,72	D_2: gelbe Fluoreszenz
1-Methylnaphthochinon	0,72	0,43	D_1: brauner Fleck
2-Methylnaphthochinon	0,71	0,43	D_1: brauner Fleck
1,6-Dimethylnaphthochinon	0,85	0,36	D_1: brauner Fleck
2,6-Dimethylnaphthochinon	0,80	0,39	D_1: brauner Fleck
2,3-Dimethylnaphthochinon	0,83	0,33	D_1: brauner Fleck
1-Hydroxyanthrachinon	0,05	0,24	orange Fluoreszenz
1,2-Dihydroxyanthrachinon	0,02	0,58	rotviolette Fluoreszenz
1,4-Dihydroxyanthrachinon	0,80	0,18	orangenrote Fluoreszenz
1,2,5,8-Tetrahydroxyanthrachinon	0,00	0,49	rotviolette Fluoreszenz
Benzanthron	0,51	0,17	gelber Fleck
1,4-Diacetoxyanthracen	0,16	0,47	blaue Fluoreszenz
Diacetylanthrahydrochinon	0,08	0,51	blaue Fluoreszenz

* D_1: Die Naphthochinone erschienen im UV-Licht als dunkle Flecke, nach längerem Bestrahlen werden sie braun; D_2: Sichtbarmachung durch o-Phenylendiamin + Trichloressigsäure.

Die zur Chromatographie geeignete Substanzmenge war von der Verbindung selbst, von dem benutzten Lösungsmittelsystem und der Empfindlichkeit der Sichtbarmachung abhängig. So bildete Anthrachinon im System S_1 bei Verwendung von mehr als 10 μg schon Streifen, obzwar im System S_2 auch 50 μg als runder Fleck wanderten. Für Anthracen, Carbazol und Phenanthrenchinon war die geeignete Menge 2 bis 50 μg in beiden Lösungsmittelsystemen. Im Falle des Lösungsmittelsystems S_1 mußte für eine gute Sättigung der Kammer mit Dimethylformamid- und Hexandämpfen gesorgt werden; bei Benützung des Systems S_2 ist die mobile Phase mit α-Bromnaphthalin vollkommen zu sättigen, damit die Imprägnierung des Papiers nicht herausgelöst wird. Die Chromatogramme mit Hexan als mobile Phase können an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet werden, die übrigen im Trockenschrank bei 100° C.

Tabelle 3. R_f-Werte einiger Chinone mit anellierten Benzolkernen; System Dimethylformamid/Hexan (S_1) und α-Bromnaphthalin/90%ige Essigsäure (S_2)

Chinon	R_f-Werte		Fluoreszenz im UV-Licht
	S_1	S_2	
	0,30	—	—
	0,52	0,55	dunkler Fleck
	0,73	0,25	nach Bestrahlung gelbgrün
	0,65	0,08	gelb
	0	0,03	orange

Zur Sichtbarmachung der Flecke eignet sich die starke Fluoreszenz fast aller geprüften Verbindungen im UV-Licht (s. Tabelle 1 bis 4). Die Erfassungsgrenze ist z. B. beim Anthracen 1 μg, beim Anthrachinon 0,1 μg. Auch von Farbreaktionen kann Gebrauch gemacht werden. Mittels der Reaktion mit Antimonpentachlorid werden vor allem die heterocyklischen Verbindungen nachgewiesen, für o-Chinone ist die

Tabelle 4. R_f-Werte einiger Säuren im Lösungsmittelsystem Äthanol : Ammoniak : Wasser (80 : 4 : 16); Papier S & S 2045b

Säure	R_f-Werte	Fluoreszenz im UV-Licht
Benzoesäure	0,58	—
Phthalsäure	0,28	—
Maleinsäure	0,21	—
Anthrachinoncarbonsäure-2	0,65	nach Bestrahlen gelb
Naphthalindicarbonsäure-2,3	0,33	violett
Diphensäure	0,45	hellblau
Pyrensäure	0,34	gelb
Naphthalintetracarbonsäure-1,4,5,8	0,20	blauviolett

Reaktion mit o-Phenylendiamin und Trichloressigsäure[8] spezifisch, für Hydroxyanthrachinone ist dagegen das Besprühen mit methanolischer Magnesiumacetatlösung[9] brauchbar. Die Sichtbarmachung der Flecke mit Antimonpentachlorid führt man durch Eintauchen des Chromatogramms in eine 2%ige Lösung von Antimonpentachlorid in Chloroform durch. Auf diese Weise können noch Mengen von 1 μg Carbazol nachgewiesen werden. Zur Sichtbarmachung der nicht fluoreszierenden Säuren benutzten wir eine Indikatorlösung[10] oder die spezifische Reaktion für Dicarbonsäuren mit Bromkresolgrün und Bleidiacetat[11].

Ergebnisse

Mit Hilfe der drei Lösungsmittelsysteme konnten wir auch die kompliziertesten Gemische nach der Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe bequem analysieren. Aus den Tabellen 1 und 2 ist ersichtlich, daß die beiden Lösungsmittelsysteme S_1 und S_2 auch zur Trennung anderer Verbindungen mit kondensierten Benzolringen geeignet sind. Es sei noch bemerkt, daß die Trennung der Kohlenwasserstoffe durch Verwendung von „Durchlaufchromatogrammen" erzielt werden kann. Wie auch zu ersehen ist, sind Anthracen und Phenanthren unmittelbar praktisch nicht trennbar, wie übrigens auch *Wieland* und *Kracht*[2] konstatieren konnten. Es ist uns aber doch gelungen, diese Kohlenwasserstoffe zu trennen, indem wir sie durch Oxydation[12] in die betreffenden Chinone überführten. Auf diese Weise konnten wir 1% Phenanthren in Anthracen nachweisen.

Die Abhängigkeit des Verhaltens der chromatographierten Verbindungen am Chromatogramm von ihrer Struktur ist besonders bei den Chinonen von großem Interesse, wurde jedoch von uns schon früher diskutiert[13,14] (s. auch Tabelle 3).

Eine quantitative Bestimmung der getrennten Substanzen (z. B. von Anthracen, Anthrachinon, sowie Anthrachinon-1,4 im System S_1) konnten wir durch spektrophotometrische Messungen in den Eluaten ausführen.

Herrn Prof. Dr. *W. Ried*, Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt/M., danke ich für die Überlassung der Präparate von Pentacenchinon und Heptacenchinon, den Herren Dr. *J. Arient* und Dr. *J. Dvořák* für die beiden Pyrenchinone und Pyrensäure.

Zusammenfassung

Zur Trennung mehrkerniger Aromaten und ihrer Oxydationsprodukte, vor allem der Chinone und Säuren, eignet sich die Papierchromatographie in den Systemen Dimethylformamid/Hexan, α-Bromnaphthalin/90%ige Essigsäure und Äthanol : Ammoniak : Wasser. Dies bewährte sich bei der Analyse der Oxydationsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Summary

Paper chromatography in the systems: dimethylformamide/hexane, α-bromonaphthalene/90% acetic acid, and ethanol : ammonia : water is suitable for the separation of polynuclear aromatics and their oxidation products, particularly quinones and acids. This method proved of value in the analysis of the oxidation products of aromatic hydrocarbons.

Résumé

La chromatographie sur papier, avec les systèmes dimethylformamide/hexane, α-bromonaphtalène/acide acétique à 90% d'une part et éthanol-ammoniac-eau d'autre part, convient à la séparation de composés aromatiques polynucléaires et de leurs produits d'oxydation, en particulier des quinones et des acides. Cette méthode a pu être utilisée avec succès pour l'analyse des produits d'oxydation des hydrocarbures aromatiques.

Literatur

[1] XXVII. Mitt.: Chem. Listy, im Druck.

[2] *Th. Wieland* und *W. Kracht*, Angew. Chem. **69**, 172 (1957).

[3] *F. Micheel* und *W. Schminke*, Angew. Chem. **69**, 334 (1957).

[4] *E. D. Bergmann* und *T. Gruenwald*, J. Appl. Chem. **7**, 15 (1957).

[5] *J. Fletschinger* und *R. Meier*, Angew. Chem. **68**, 373 (1956).

[6] *D. S. Tarbell, E. G. Brooker, A. Vanterpool, W. Conway, C. J. Claus* und *T. J. Hall*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 767 (1955).

[7] *A. G. Long, J. R. Quayle* und *R. J. Stedman*, J. Chem. Soc. London **1951**, 2197.

[8] *Th. Wieland* und *E. Fischer*, Naturwiss. **36**, 219 (1949).

[9] *S. Shibata, M. Takito* und *O. Tanaka*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2789 (1950).

[10] *M. E. Fewster* und *D. A. Hall*, Nature **168**, 78 (1951).

[11] *R. I. Cheftel, R. Munier* und *M. Macheboef*, Bull. soc. chim. biol. **34**, 380 (1952).

[12] *E. H. Huntress* und *S. P. Mulliken*, Identification of Pure Organic Compounds. New York: Wiley. 1946. S. 517.

[13] *J. Gasparič* und *M. Večeřa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 68.

[14] *L. Stárka* und *A. Vystrčil*, Chem. Listy **51**, 378 (1957).

Istituto Carlo Erba per Ricerche Terapeutiche, Milano (Italia)

Über eine verbesserte Methode der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Mikrobestimmung nach Körbl

Von

E. Pella

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Februar 1958)

Die Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach *Körbl*[1,2] hat im Vergleich zu den bisher bekannten Methoden entscheidende Vorteile hinsichtlich der Ausführung, der Apparatur und der Analysendauer.

Das wesentliche Merkmal dieser Methode besteht in der Verwendung des thermischen Zersetzungsproduktes des Silberpermanganates und der Ausnützung seiner ausgezeichneten katalytischen Eigenschaften. Man benötigt nur kleine Mengen dieser Substanz im Vergleich zu den üblichen Katalysatoren für die Oxydation organischer Substanzen, die der Pyrolyse unterworfen werden. Dadurch konnte die Dauer der Analyse auf die Hälfte herabgesetzt werden. Die Methode, die dadurch noch mehr vereinfacht wurde, daß die Absorption der Stickstoffoxyde mit Hilfe

Tabelle 1

Substanz	Berechnet % C % H	Gefunden % C % H		
Pikrinsäure	31,44 1,31	31,41 1,54	31,56 1,45	31,59 1,72
1-p-Nitrophenyl-2-dichloracetamid-1,3-propandiol	40,90 3,74	41,13 3,97	41,05 3,98	40,95 3,88
Benzoesäure	68,84 4,95	69,00 5,22	69,13 5,20	69,02 5,14
Acetanilid	71,08 6,71	71,18 6,92	71,33 6,94	71,22 7,05

von feuchtem Mangandioxyd auf Silicagel außerhalb des Verbrennungsrohres erfolgt, wird so von mancherlei Fehlerquellen befreit, die z. B. ihre Ursache in der Verbrennungsrohrfüllung haben und vom Bleidioxyd herrühren. Trotzdem, und das wird von anderen Analytikern[3] und von *Körbl* selbst[1] bestätigt, gelingt es, besonders für den Wasserstoff, nicht immer, genaue Werte zu erhalten. Interessanterweise werden dieselben systematischen Fehler auch bei einer kürzlich veröffentlichten ähnlichen Methode beobachtet[4].

Abb. 1. Wasserblindwerte, Kohlendioxydblindwerte

Die Tabelle 1 enthält einige charakteristische Resultate, die nach *Körbl*s Angaben erhalten wurden. Man kann eine allgemeine Tendenz zu positiven Fehlern, insbesondere für die Wasserstoffwerte, beobachten. Sehr selten treten negative Fehler auf. Dies ist nicht verwunderlich. Auch bei Analysen unter alleiniger Verwendung von Kupferoxyd für stickstofffreie Substanzen und ohne die oft kompensierende Wirkung des Bleidioxyds sieht man bei fehlerhaften Resultaten fast immer positive Fehler[5]. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß manche Autoren empfehlen, die Wasserstoffwerte durch Subtraktion der Blindwerte[6,7] zu korrigieren.

Bei Leeranalysen nach *Körbl*s Methode sieht man deutlich, daß erhebliche Blindwerte für Wasser und Kohlendioxyd auftreten (Abb. 1).

Meine Blindversuche führte ich immer unter gleichen Analysenbedingungen aus. Dies betrifft das Öffnen des Rohres, das Einschieben und das Erhitzen des gereinigten Schiffchens. Ich möchte vorausschicken, daß folgende Arbeitsbedingungen eingehalten wurden: Das Verbrennungsrohr nach *Körbl* mit 4 cm Katalysatorschicht wurde auf 500° erhitzt, die Sauerstoffgeschwindigkeit betrug 8 ml/min und der Gesamtsauerstoffverbrauch 150 ml/Analyse. Es wurden drei Absorptionsröhrchen (Anhydronröhrchen — Mangandioxydröhrchen — Natronasbeströhrchen)

auch für stickstofffreie Substanzen verwendet; das Anhydronröhrchen wurde stets nach den unten gegebenen Anweisungen erwärmt; die drei Röhrchen wurden mit Silicongummischläuchen (Gurisil der Gummiwerke Richterswil/Schweiz) miteinander verbunden, die Reinigung der Röhrchen wurde auf die Röhrchenspitze beschränkt und die Temperatur im Arbeitsraum wurde auf $\pm$ 0,5° mit einer relativen Feuchtigkeit von 50% konstant gehalten. Der verwendete Katalysator war staubförmig, die Teilchengröße betrug 25 bis 100 μ. Um die nötige Sauerstoffgeschwindigkeit zu erreichen, benutzte ich einen kleinen mit Quecksilber gefüllten Druckregler.

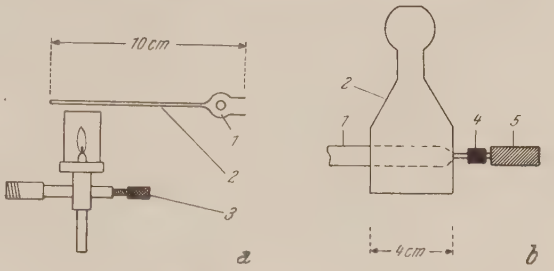


Abb. 2. Heizkörper für das Anhydronröhrchen. *a* Seitenansicht, *b* Aufsicht, *1* Anhydronröhrchen, *2* Heizkörper, *3* Mikrobrenner, *4* Kupferbügel, *5* Gurisilschlauch

Weil der Wasserstoffblindwert im allgemeinen konstant ist, könnte man der Einfachheit halber von den Mittelwerten zirka 80 μg abziehen und für die CO_2-Blindwerte ein drittes Teströhrchen benutzen, wie verschiedene andere Autoren anraten[8,9]. Ich wollte aber diese Blindwerte möglichst beseitigen. Um dies zu erreichen, habe ich die Faktoren ermittelt, von denen der Wasserstoffblindwert abhängt. Diese sind die folgenden:

1. Übermäßig langes Erwärmen des Anhydronröhrchens mit dem Heizkörper, den *Körbl* vorschlägt, um die Stickstoffoxydabsorption zu vermeiden. Diese Erwärmung verhindert eine rasche Gewichtskonstanz des Röhrchens und daher eine gute Reproduzierbarkeit, vor allem für kurze Wägungszeiten; außerdem verursacht die Gaskontraktion im Innern des Röhrchens Feuchtigkeitseintritt sogleich nach Abnahme vom Verbrennungsrohr. Der elektrische Heizkörper für das Anhydronröhrchen soll besser nicht die von *Körbl* vorgeschlagene Form besitzen, sondern soll nach Durchgang von 120 ml Sauerstoff (das heißt vor Beendigung der Analyse) die Möglichkeit zur Ausschaltung der Heizung bieten. Tatsächlich ist das Wasser nach der 10. Minute immer schon absorbiert. Ich schlage einen einfachen, aus einem geschnittenen und zusammengebogenen Kupferblech einfach herzustellenden Heizkörper vor, mit dem leicht eine konstante Temperatur zwischen 100° und 120° erhalten wird (Abb. 2).

Um das Eindringen von Luftfeuchtigkeit in das Röhrchen während des Wägens zu vermeiden, genügt es, die Eintrittskapillaren mittels Platin- oder Nickelchromdrähten von zweckmäßigem Durchmesser zu

schließen. Diese Maßnahme verringert sofort den Wasserblindwert um zirka 40 μg (Mittelwert), wie aus Abb. 3 ersichtlich ist. Das Anhydronröhrchen wird in der 5. Minute auf die Waage gelegt und genau in der 9. Minute nach dem Loslösen vom Verbrennungsrohr gewogen. In der 9. Minute variiert das Gewicht des Röhrchens noch ganz leicht, aber die Wägung in der 9. Minute ist aus Gründen der Zeitersparnis anzuraten.

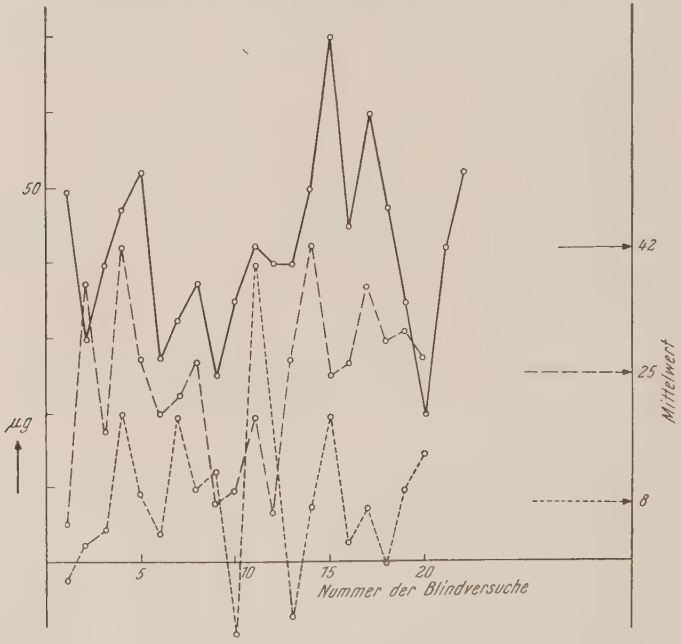


Abb. 3. Wasserblindwerte. Platindrähte in den Kapillaren; Platindrähte in den Kapillaren und magnetisches Vorschieben des Schiffchens; Platindrähte in den Kapillaren, magnetisches Vorschieben des Schiffchens und Wärmeisolierung der Vorreinigungsabsorptionsmittel

Der zweite Faktor liegt in dem Eintritt von Feuchtigkeit in das Verbrennungsrohr während des Öffnens, um das Schiffchen einzuschieben. Entsprechende Vorsichtsmaßnahmen sind auch von *F. E. Charlton*[8] angegeben worden. Ich schlage vor, das Auswechseln und Vorschieben des Platinschiffchens nach den ausführlichen Anweisungen von *W. Zimmermann*[10] vorzunehmen und zirka 1 Minute mit Sauerstoff zu spülen. Die Anordnung ergibt sich aus der Abb. 4. Die daraus resultierende weitere Verbesserung der Wasserblindwerte sieht man in Abb. 3. Zum magnetischen Vorschieben des Schiffchens sind nur Quarzrohre verwendbar, weil Glasrohre bei hoher Temperatur die magnetische Permeabilität verlieren.

Der dritte Faktor beruht auf der Wasserkondensation in der Eintrittskapillare des Anhydronröhrchens. Diese muß unbedingt verhindert

werden; außerdem ist es notwendig, im Anhydronröhrchen Glaswolle anstatt Baumwolle zu gebrauchen[6]. Trotz der von *Körbl* gezeigten Maßnahmen wurde an der Verbindungsstelle des Verbrennungsrohres und des Anhydronröhrchens oft Wasserkondensation beobachtet. Wird ein Quarzrohr verwendet, dessen thermische Leitfähigkeit größer ist als die eines Glasrohres, so genügt die Anordnung der Abb. 4, wo ein Silberdraht im Schnabel des Verbrennungsrohres und ein Kupferbügel verwendet wird. Dieser wird ebenso wie der Heizkörper für das Anhydronröhrchen vor Beendigung der Analyse weggenommen. Für eine endgültige gute Anordnung in diesem empfindlichen Teil der Apparatur ist die Anwendung geeigneter Schliffe unentbehrlich[4,11].

4. Ungenügende thermische Isolierung der Absorptionsmittel, die zur Vorreinigung des Sauerstoffes dienen. Darauf wurde schon von *Ingram*[12]

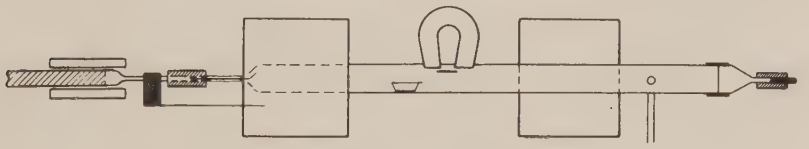


Abb. 4. Schema der Apparatur

eingehend hingewiesen. Die unterste Kurve der Abb. 3 wurde bei Beachtung der oben genannten Maßnahme erhalten: in den meisten Fällen wird der Wasserblindwert vollständig beseitigt und die Wasserstoffwerte kommen den theoretischen Werten sehr nahe.

5. Der physikalische Zustand des verwendeten Absorptionsmittels. Das Anhydron muß porös, leicht und nicht in Form kompakter und schwerer Körnchen vorliegen, sonst sind die Wasserstoffwerte höher als die theoretischen, wahrscheinlich infolge von Stickstoffoxydabsorption. Außerdem darf das Anhydron in den ersten zwei Zentimetern des Röhrchens nicht zu sehr zusammengedrückt sein.

6. Gewöhnliche Gummischläuche sind häufig für Fehler verantwortlich[13,14] und vor kurzem vorteilhaft durch den wärmebeständigen Silicongummi Gurisil ersetzt worden. Es ist jedoch ratsam, den Schlauch am Verbrennungsrohr zu lassen und die Röhrchenspitzen mit einer Lupe zu kontrollieren, weil sich vom Gurisil leicht Teilchen ablösen.

Auch die Kohlendioxydblindwerte werden durch das magnetische Vorschieben des Schiffchens deutlich verbessert (Abb. 1 und 5). Die thermische Isolierung der Absorptionsmittel spielt in diesem Fall, zum Unterschied von den Wasserblindwerten, keine entscheidende Rolle.

Aus den Blindwerten der Abb. 5 kann man Anweisungen allgemeinen Charakters ableiten, die durch die Analysenresultate der Tabelle 2 bestätigt werden. Man kann feststellen, daß man bei den Kohlendioxyd-

blindwerten an der Empfindlichkeitsgrenze der Waage arbeitet, und man müßte alle Blindwerte bei gleicher Luftzusammensetzung ausführen, was nicht möglich ist. Die Raumluft hat also einen deutlichen Einfluß auf die Kohlendioxydblindwerte. Sie wirkt in einer nicht konstanten und nicht regelmäßig feststellbaren Weise ein. Es ist möglich, für den Kohlenstoff auch ohne magnetisches Vorschieben Resultate zu erhalten, die fast alle innerhalb der Toleranzgrenze liegen. Mit dem magnetischen Vorschieben erreicht man jedoch eine bessere Konstanz der Resultate, die den theoretischen Werten näher liegen, und vermeidet vollständig den Einfluß der Raumluft.

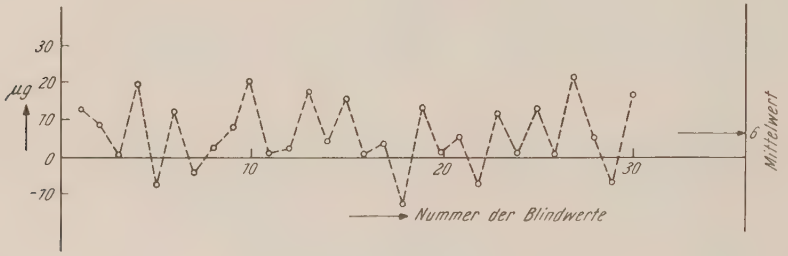


Abb. 5. Kohlendioxydblindwerte

Eine weitere Verbesserung der Kohlendioxydblindwerte könnte vielleicht das metallische Kohlendioxydabsorptionsröhrchen nach *Mitsui*[15] mit sich bringen, das nach Angaben des Autors eine bessere Gewichtskonstanz ermöglicht.

Zunächst hatte ich bei Durchführung dieser Versuche getrachtet, die Kohlendioxydblindwerte durch Anwendung eines dritten Teströhrchens zu beseitigen[8,9]. Es stellte sich aber heraus, daß dieses Verfahren nicht nur unbequem, sondern auch fehlerhaft ist. Nur in etwa 50% der Fälle erhält man reproduzierbare Gewichtsänderungen. Es wurden Pyrexglasröhrchen und auch solche aus gewöhnlichem Glas mit verschiedenen Absorptionsmitteln verwendet und die Reinigung immer auf die Röhrchenspitzen beschränkt; die Resultate waren aber auch dann unbefriedigend.

Einige außergewöhnliche, periodische Fehler in den Kohlenstoffwerten sind dem Wasserverlust des Mangandioxydröhrchens wegen des raschen Verbrauchs des Anhydrons zuzuschreiben. Die Tatsache, daß Zersetzungsprodukte schwer zu verbrennender Analysensubstanzen vor dem Eintritt in die Kontaktzone lange der Wärme widerstehen können, ist die Ursache anderer negativer Fehler (s. auch *Körbl*).

Das CO_2-Röhrchen wurde zusammen mit dem Anhydronröhrchen in der 5. Minute auf ein geeignetes Gestell in die Waage gelegt; es wurde in der 12. Minute gewogen. Die Gewichtskonstanz des Natronasbest-

röhrchens ist in der Tat zwischen der 11. und 13. Minute nach dem Wegnehmen vom Verbrennungsrohr ziemlich gut.

Das von *Körbl* vorgeschlagene feuchte Mangandioxyd auf Silicagel erweist sich als sehr gutes Absorptionsmittel für Stickstoffoxyde. Es hat jedoch den Nachteil, die im Exsikkator aufgenommene Feuchtigkeit leicht zu verlieren und den Verbrauch der dünnen Anhydronschutzschicht zu verursachen. Ich verwende ein Röhrchen mit 7 cm Mangandioxyd und 5 cm Anhydron, das beidseitig geöffnet werden kann, so daß die Anhydronschicht leicht zu erneuern ist. Während des Wägens der Absorptionsröhrchen wird das Mangandioxydröhrchen im Sauerstoffstrom gelassen.

Tabelle 2

Substanz	Berechnet % C % H	Gefunden % C % H		
Chloranil	29,30 0,00	29,35 0,07	29,33 0,00	29,41 0,03
Pikrinsäure	31,44 1,31	31,41 1,25	31,43 1,33	31,53 1,39
1-p-Nitrophenyl-2-dichloracetamid-1,3-propandiol	40,90 3,74	40,94 3,80	40,78 3,71	40,93 3,76
Benzoesäure	68,84 4,95	68,86 4,94	68,94 5,02	68,83 4,95
Anthracen	94,34 5,66	94,37 5,66	94,50 5,75	94,38 5,61
Acetanilid	71,08 6,71	71,06 6,77	71,21 6,77	71,15 6,74
Glycyrrhetinsäure	76,55 9,85	76,44 9,93	76,43 9,90	76,50 9,91
Caprylalkohol (technisch rein)	73,78 13,93	73,53 13,85	73,60 13,98	73,54 13,95

In der Tabelle 2 sind Analysenbeispiele angegeben, die nach den obengenannten Anweisungen ausgeführt worden sind; daraus ist im Vergleich zu Tabelle 1 eine Verfeinerung der erhaltenen Werte ersichtlich. Es wurden einige von den am schwersten analysierbaren Testsubstanzen verwendet, um die Wirksamkeit des Katalysators von *Körbl* zu beweisen. Die Glycyrrhetinsäure weist in der Tat fünf kondensierte Ringe, vier anguläre und drei normale Methylgruppen auf. Das Anthracen, das gewöhnlich als refraktäre Substanz betrachtet wird, verbrennt mit Leichtigkeit. Die Chloranil- und Caprylalkoholanalysen wurden eine nach der anderen ausgeführt, um die Vielseitigkeit der Methode zu demonstrieren.

Schlußbemerkungen

Die Anwendung von schnellen und „kurzen" Verbrennungsmethoden, bei denen sehr energisch wirksame Katalysatoren verwendet werden, setzt voraus, daß strenge Analysenbedingungen eingehalten werden, um genaue Resultate ohne Blindwerte zu erhalten. Diese Bedingungen wurden früher, vielleicht wegen der Fehlerkompensation, nicht besonders beachtet. Man muß vor allem die positiven, von thermischen Effekten (Erwärmung des Röhrchens und höhere Ausgangstemperatur der Verbrennungsgase) verursachten Gewichtsveränderungen des Anhydronröhrchens und den Einfluß der Raumluft vollständig ausschalten. Auf diese Weise ist es möglich, auch mit diesen neuen Methoden unter idealen Wägungsbedingungen eine Präzision der Resultate von $\pm$ 0,1% sowohl für den Kohlenstoff als auch für den Wasserstoff zu erreichen.

Zusammenfassung

Es wurde eine eingehende Untersuchung über die Ursachen der Blindwerte durchgeführt, die bei der C-H-Bestimmung nach *Körbl* auftreten. Es werden einige Vorsichtsmaßnahmen und das magnetische Vorschieben des Schiffchens zur Beseitigung des Blindwertes vorgeschlagen. Durch die erhaltenen Resultate wird die Wirksamkeit des Katalysators nach *Körbl* abermals bestätigt.

Summary

An extensive study was made of the causes of the blank values which arise in the carbon-hydrogen determinations after *Körbl*. Several precautions are proposed and the magnetic advancing of the boat is suggested, in order to eliminate the blank value. The results obtained repeatedly confirmed the effectiveness of the *Körbl* catalyst.

Résumé

Il a été entrepris une recherche sur les causes des valeurs à blanc obtenues lors du dosage du carbone et de l'hydrogène d'après *Körbl*. Prescription de quelques précautions à respecter et recommandation de l'emploi d'un poussoir magnétique de la nacelle. Les résultats obtenus confirment l'efficacité du catalyseur de *Körbl*.

Literatur

[1] *J. Körbl* und *K. Blabobil*, Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **21**, 318 (1956).

[2] *J. Körbl*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1705.

[3] *A. Okáč* und *M. Vrchlabsky*, Chem. Listy **50**, 42 (1956).

[4] *M. Večeřa, D. Šnobl* und *L. Synek*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 9.

[5] *S. Mizukami, T. Ieki* und *N. Norita*, J. Pharm. Soc. Japan **76** (5), 559 (1956).

[6] *R. Belcher* und *G. Ingram*, Analyt. Chim. Acta **4**, 401 (1950).

[7] *A. S. Hussey, J. H. Sorensen* und *D. D. DeFord*, Analyt. Chem. **27**, 280 (1955).

[8] *F. E. Charlton*, Analyst **81**, 582 (1956).

[9] *W. M. Mc Nevin* und *J. E. Varner*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **15**, 224 (1943).

[10] *W. Zimmermann*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 888.

[11] *G. Kainz*, Mikrochem. **40**, 299 (1953).

[12] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 877.

[13] *J. Lindner*, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin: Verlag Chemie. 1935.

[14] *S. Mizukami, K. Miyahara* und *N. Norita*, J. Pharm. Soc. Japan **76** (5), 559 (1956).

[15] *T. Mitsui*, Bull. Res. Inst. Food Science Kyoto University **12**, 39 (1953).

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, Jugoslawien

Über die Secalonsäure

Von

A. Kornhauser

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Februar 1958)

Das Mutterkorn (Secale cornutum) zählt zu den Drogen, die neben pharmakologisch aktiven Alkaloiden noch eine Menge mehr oder weniger bekannter Substanzen enthalten. Unter diesen fallen die gelben Farbstoffe, die die Droge in Mengen von 1 bis $2\,^0/_{00}$ enthält, besonders auf; die größte Aufmerksamkeit wurde unter ihnen der antibakteriell wirkenden Secalonsäure gewidmet, die von *Kraft*[6] isoliert, später von *Barger*[1] und *Bergmann*[2], in letzter Zeit aber von *Stoll*, *Renz* und *Brack*[7] untersucht wurde.

Auf Grund ihrer Forschungen sind *Barger* und *Bergmann* der Ansicht, daß der von *Dragendorff*[3] isolierte, erste gelbe Farbstoff aus Mutterkorn — Sclerokristallin und das später von *Jacoby*[5] erhaltene Ergochrysin mit der Kraftschen Secalonsäure identisch sind. Außer diesen wurde im Mutterkorn von *Freeborn*[4] noch ein weiterer gelber Farbstoff, Ergoflavin, und von *Stoll*, *Renz* und *Brack* in der schweizerischen Droge die der Secalonsäure sehr nahestehende Chrysergonsäure aufgefunden. Aus der Arbeit von *Stoll* et al. geht hervor, daß das Ergoflavin mit Sicherheit von Secalonsäure und Ergochrysin zu unterscheiden ist; auch die Identität von Secalonsäure und Ergochrysin ist noch nicht gesichert, wenn auch die beiden einander sehr nahe stehen.

Die charakteristischen Eigenschaften der Secalonsäure, z. B. Schmelzpunkt, Kristallform, Formel usw., werden von den verschiedenen Autoren sehr verschieden angegeben. Während z. B. *Kraft* für die Secalonsäure die Formel $C_{14}H_{14}O_6$ fand, schlägt *Bergmann* für die anscheinend gleiche Verbindung die Formel $C_{28}H_{28}O_{12}$ vor; die neuesten Analysendaten von *Stoll* et al. sprechen aber für die Formel $C_{31}H_{30-32}O_{14}$. Wesentliche Unterschiede findet man auch in den Angaben der Schmelzpunkte für diese Säure: aus Chloroform erhaltene Präparate zeigten bei den Ver-

suchen von *Kraft* einen Schmelzpunkt von 244° C, nach *Bergmann* 266° C, während *Stoll* und seine Mitarbeiter einen Schmelzpunkt von 244 bis 250° C bestimmten.

Aus der Tatsache, daß *Stoll* et al. aus dem ungarischen Mutterkorn die Secalonsäure isolieren konnten, was aber bei der Droge schweizerischer Provenienz nicht der Fall war, in letzterer jedoch die ähnliche Chrysergonsäure vorgefunden wurde, geht hervor, daß auch der Gehalt an gelben Farbstoffen und ihre Zusammensetzung — ähnlich wie die der Alkaloide — von der Herkunft der Droge abhängig sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Secalonsäure aus dem jugoslawischen Mutterkorn zu isolieren, die Übereinstimmung der Resultate mit den Daten der angeführten Autoren zu prüfen und eventuelle Unterschiede bezüglich der Provenienz der Droge festzustellen.

Schon bei der Isolierung der Secalonsäure nach eigener Methode, die eine Modifikation des Verfahrens von *Stoll* und Mitarbeitern bzw. *Kraft* darstellt, zeigten sich einige für unsere Droge typische Eigenschaften. Vor allem fällt auf, daß die Menge der Secalonsäure in jugoslawischen Drogen verschiedener Herkunft ziemlich konstant ist, bzw. in engen Grenzen von 0,9 bis 1‰ variiert; daraus könnte man schließen, daß der Gehalt an Secalonsäure hauptsächlich vom Klima und weniger von der Bodenbeschaffenheit, die bei den untersuchten Drogen sehr verschieden war, abhängt. Außerdem findet man in den meisten Mutterkorndrogen jugoslawischer Herkunft größere Mengen von Phosphatiden. Diese werden wegen ihrer Löslichkeit in Chloroform bei der Extraktion der Secalonsäure aus dem Mutterkorn mitextrahiert, wodurch die Isolierung der reinen Secalonsäure etwas erschwert wird.

Beim Umkristallisieren der aus der Droge isolierten Secalonsäure aus heißem Chloroform wurde nach Erkalten der Lösung immer wieder eine intensiv gelbe, amorphe Substanz erhalten, die ein breites Schmelzintervall von 227 bis 243° C zeigte. Erst beim Waschen dieser Substanz mit großen Mengen kaltem Chloroform konnte man beobachten, daß sich das Filtrat gelb färbte, während am Filter eine bräunlich-weiße Substanz, die mit ‚x' bezeichnet wurde, zurückblieb. Diese ist in kaltem Chloroform praktisch unlöslich, was auch dadurch bestätigt wurde, daß beim Waschen der ursprünglichen amorphen Substanz mit kaltem Chloroform aus dem Filtrat reine Secalonsäure mit scharfem Schmelzpunkt kristallisierte. Das Waschen mit heißem Chloroform lieferte wegen der geringen Löslichkeit der Substanz x in diesem Lösungsmittel wieder das ursprüngliche Gemisch. Der Anteil der Substanz x neben der reinen Secalonsäure betrug 23 bis 26%. In den meisten organischen Lösungsmitteln sowie auch in Wasser ist die Substanz x praktisch unlöslich oder löst sich nur sehr wenig; ziemlich löslich ist sie in Alkalien, Sodalösung und Pyridin,

wobei eine gelbe Lösung entsteht. Bei der qualitativen Analyse wurde Stickstoff nachgewiesen*.

Die reine Secalonsäure lieferte bei nochmaligem Umkristallisieren schöne gelbe Kristalle. Daraus wurden auf Objektträgern Präparate aus verschiedenen Lösungsmitteln zur Beobachtung optischer Eigenschaften der Kristalle bereitet. Aus dem gleichen Lösungsmittel schied sich die Secalonsäure teilweise in kristalliner Form, teilweise amorph aus. Spätere Versuche zeigten, daß man einerseits aus dieser amorphen Substanz die Kristalle der Secalonsäure und anderseits aus den Kristallen die amorphe Form erhalten kann. Beides läßt darauf schließen, daß reine Secalonsäure in zwei Modifikationen — einer kristallinen und einer amorphen — auftreten kann, was von den Kristallisationsbedingungen abhängt. Nach der Kristallisation der Secalonsäure aus dem Gemisch Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff konnte man in einem Falle das Wachsen der

Tabelle 1

Fp. °C	Substanz	°C eutekt. Temp. mit Salophen	°C eutekt. Temp. mit Dicyandiamid	Besondere Kennzeichen
243 bis 244 (Kristalle) 252 bis 253 (amorphe Form)	Secalonsäure†	184,5	191	In Paraffinöl ab 135° Umwandlung der Stäbchen in Nadeln, ab 200° nur noch Nadeln. Fp. in Paraffinöl 241 bis 242°. Aus Chloroform, Aceton, Chloroform-Pyridin-Gemisch (1 : 1), Pyridin-Dioxan-Gemisch (1 : 1), Chloroform-Dioxan-Gemisch (1 : 1) Stäbchen und Nadeln in strahlenartigen Aggregaten. Stäbchen: Aus Aceton: monokl. Syngonie, $\varrho > v$, $2V = +76°$, $\beta = 1{,}559$ bis 1600, längs. Aus Chloroform-Äthanol: rhomb. Syngonie, $\varrho > v$, $2V = +81°$, $\alpha = 1{,}495$ bis 1,502, längs. Aus Chloroform: rhomb. Syngonie, $\alpha = 1{,}495$ bis 1,502, längs.

† Da es über die Bruttoformel der Secalonsäure noch Meinungsverschiedenheiten gibt, ist diese in der Tabelle nicht eingetragen.

* Über weitere Versuche zur Identifizierung dieser Substanz wird an einer anderen Stelle berichtet.

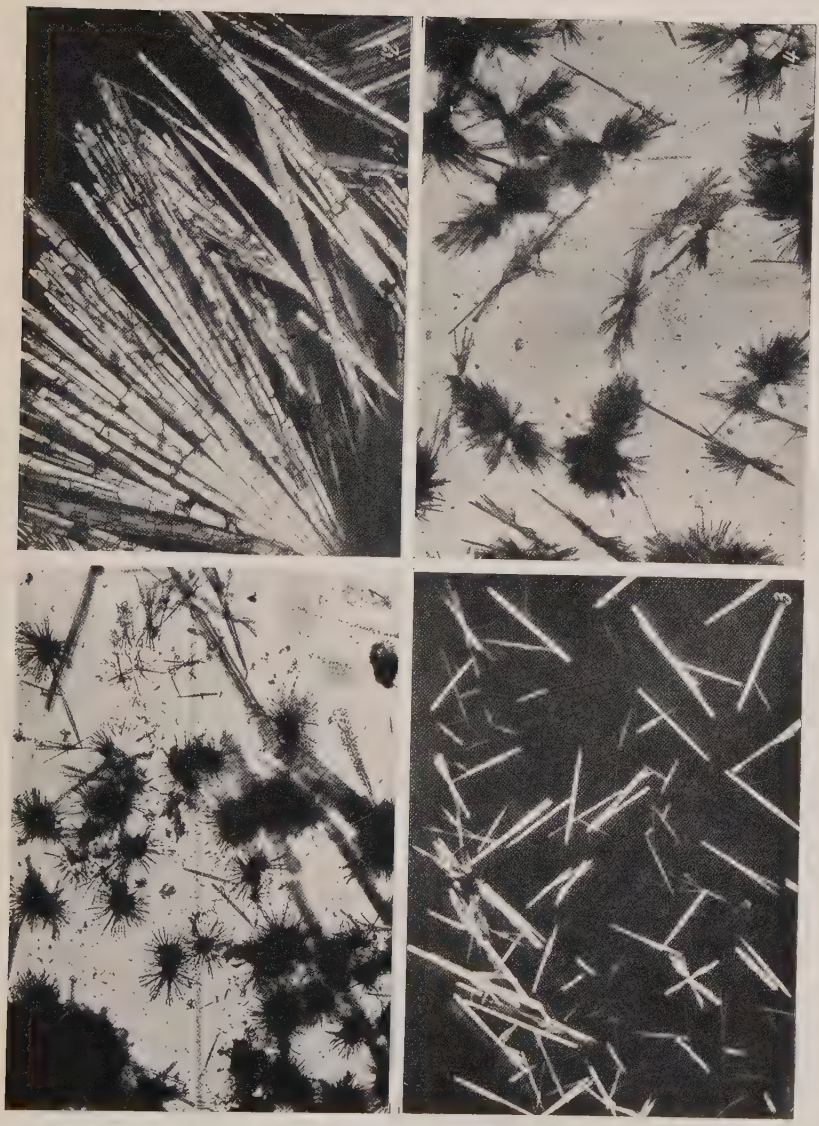


Abb. 1. Secalonsäure — amorphe und kristalline Modifikation nebeneinander — aus Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff (1 : 1). (300fache Vergrößerung.) — Abb. 2. Secalonsäurekristalle aus Chloroform-Pyridin-Gemisch (1 : 1). (200fache Vergrößerung, polarisiertes Licht.) — Abb. 3. Secalonsäurekristalle aus Pyridin-Dioxan-Gemisch (1 : 1). (200fache Vergrößerung, polarisiertes Licht.) — Abb. 4. Secalonsäurekristalle aus Chloroform-Dioxan-Gemisch (1 : 1). (65fache Vergrößerung)

Secalonsäurekristalle aus der amorphen Form beobachten (Abb. 1), wodurch diese Angabe noch weiterhin bestätigt wurde.

Bei der Mikroschmelzpunktbestimmung (nach *Kofler*) zeigten die Kristalle einen relativ scharfen Schmelzpunkt von 243 bis 244° C, während die amorphe Substanz erst bei 252 bis 253° C schmolz.

Setzt man einer Chloroformlösung der Secalonsäure auf dem Objektträger verschiedene organische Lösungsmittel zu, so kann man nach ungefähr einer Stunde die Bildung von Kristallen beobachten, die meistens in strahlenartigen Aggregaten auftreten (Abb. 2 bis 4).

Wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, kristallisiert die Secalonsäure in Form von Stäbchen oder Nadeln. Besonders schön kann der Unterschied zwischen den beiden Kristallformen bei der Schmelzpunktbestimmung der Kristalle in Paraffinöl beobachtet werden: Aus den ursprünglichen Stäbchen beginnen bei 135° C feine Nadeln zu wachsen; bei 200° C sind nur noch zu Büscheln gruppierte Nadeln zu sehen.

Zur Bestimmung kristalloptischer Konstanten wurden die stäbchenartigen Kristalle aus Aceton, Chloroform und Chloroform-Äthanol-Gemisch herangezogen. Kristalloptische Messungen an Nadeln konnten wegen ihrer minimalen Kristalldicke nicht ausgeführt werden. Die Ergebnisse der kristalloptischen Untersuchungen und Schmelzpunktbestimmungen sind in einer Form wiedergegeben, die zur Erweiterung der Koflerschen Identifizierungstabelle dienen kann (Tabelle 1).

Experimenteller Teil

1. Isolierung der Secalonsäure

Je 1 kg einheimischer Mutterkorndroge aus den Erntejahren 1956 und 1957 wurde fein gemahlen, mit Petroläther entfettet und darauf fünf- bis sechsmal mit kochendem Chloroform unter kräftigem Rühren ausgezogen. Die Secalonsäure ist in kochendem Chloroform besser löslich als in kaltem und somit verläuft die Extraktion wesentlich schneller (in 5 bis 6 Stunden). Die Versuche zeigten, daß die Siedetemperatur des Chloroforms keine schädlichen Einflüsse auf die Secalonsäure ausübt. Die Extrakte wurden vereinigt, das Chloroform abdestilliert, der Eindampfrückstand mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt, um ihn von öligen Anteilen und Phosphatiden zu befreien, und anschließend mit kaltem Eisessig gewaschen, bis sich dieser nicht mehr färbte. Der Rückstand wurde mehrmals mit kochendem Methanol ausgezogen und die übriggebliebene gelbe Substanz aus Chloroform umkristallisiert. Die Secalonsäure schied sich aus Chloroformlösungen nach Filtrieren und Erkalten immer wieder in Form einer intensiv gelben amorphen Substanz ab, die in einem breiten Temperaturbereich von 227 bis 244° C schmolz. Die von *Stoll* et al. beschriebenen Nadeln konnten auf diese Weise nicht erhalten werden. Beim Waschen dieser amorphen Substanz mit kaltem

Chloroform (etwa 4 l Lösungsmittel pro Gramm Substanz) konnte aus dem im Vakuum eingedampften Filtrat die reine Secalonsäure mit scharfem Schmelzpunkt isoliert werden.

Am Filter verblieb eine hellbraune Substanz, die mit *x* bezeichnet wurde und in unseren Versuchen 23 bis 26% des ursprünglichen Gemisches betrug. Die Substanz *x* ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Sie löst sich teilweise in kochendem Chloroform, wenig in Benzol, Äthanol, Methanol, Aceton, Äthylacetat und ist in kaltem Chloroform, Wasser und Äther praktisch unlöslich. In Alkalien, Sodalösung und Pyridin sowie auch in Eisessig löst sie sich beträchtlich unter Gelbfärbung der Lösung. Die Substanz verkohlt oberhalb 250° C, zerfließt jedoch bis 320° C nicht. Beim Glühen entweichen bräunliche Dämpfe, die Substanz verkohlt sehr schnell und verbrennt. Nach dem Verbrennen hinterbleiben 6,6% Asche, in der Calcium und Natrium nachgewiesen wurde. Die mit *x* bezeichnete Substanz enthält neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Stickstoff.

Mit reiner Secalonsäure wurde die Schmelzpunktbestimmung nach der Koflerschen Methode durchgeführt, zum Teil wurde sie zur Bestimmung einiger kristalloptischer Konstanten verwendet.

2. Kristallisation der Secalonsäure

Beim Kristallisieren aus Chloroform konnte die Secalonsäure teilweise in Form feiner Nadeln und Stäbchen, teilweise amorph erhalten werden. Die amorphe Substanz gab bei nochmaligem Umkristallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel wieder teilweise Kristalle, anderseits wurde aber auch aus Nadeln in mehreren Fällen die amorphe Substanz zurückerhalten.

Die Kristallisation aus verschiedenen Gemischen organischer Lösungsmittel ergab folgende Resultate:

Lösungsmittelgemisch	Kristallform
Chloroform-Dioxan (1 : 1)	Hauptsächlich zu Büscheln gruppierte Nadeln, nur teilweise Stäbchen und amorph (Abb. 4)
Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff (1 : 1)	Stäbchen, teilweise auch Nadeln in strahlenartigen Aggregaten. Daneben auch amorphe Substanz (Abb. 1)
Chloroform-Pyridin (1 : 1)	Hauptsächlich Stäbchen, teilweise auch Nadeln, strahlenartig gelagert (Abb. 2)
Chloroform-Methanol (1 : 1)	Feine Nadeln
Chloroform-Äthanol (1 : 1)	Hauptsächlich amorphe Substanz, daneben einige Stäbchen und Nadeln intensiv gelber Farbe
Pyridin-Dioxan (1 : 1)	Stäbchen und Nadeln

Aus Pyridin wurde immer eine amorphe Substanz erhalten, die beim Erhitzen oberhalb 200° C Kristalle in Form feiner, stark lichtbrechender Nadeln bildete. Diese Kristalle schmolzen bei 244° C.

Aus Aceton konnten zu Büscheln gruppierte Nadeln sowie auch Stäbchen erhalten werden.

Die Kristallisation aus Eisessig gab sehr feine Plättchen.

Aus den Lösungsmittelgemischen Chloroform-Äther, Chloroform-Pyridin, Pyridin-Benzol und Pyridin-Eisessig schied sich die Secalonsäure hauptsächlich amorph aus, nur teilweise konnten feine Nadeln beobachtet werden.

3. Mikroschmelzpunktbestimmung nach Kofler

Die Durchführung dieser Bestimmung wurde mit der aus Chloroform umkristallisierten Substanz durchgeführt. Das Umkristallisieren erfolgte direkt auf den Objektträgern. Das Zerfließen der kristallisierten Form der Säure (Nadeln und Stäbchen) wurde bei 243 bis 244° C beobachtet, die amorphe Substanz schmolz dagegen erst bei 252 bis 253° C. In Paraffinöl wandeln sich die ursprünglichen Stäbchen oberhalb 135° C zu Nadeln um, ab 200° C sind nur noch letztere zu sehen. Das Schmelzen dieser Nadeln tritt bei 241 bis 242° C ein.

Zur Bestimmung der eutektischen Schmelzpunkte wurden entsprechend der Höhe des Schmelzpunktes Salophen und Dicyandiamid herangezogen. Der eutektische Schmelzpunkt mit Salophen betrug 184,5° C, der mit Dicyandiamid 191° C.

4. Kristalloptische Untersuchungen

Die gelben Kristalle der Secalonsäure treten in Form von Stäbchen und Nadeln, oft in einer Dendriten-Gruppierung auf. Die Dendrite sind meistens aus außerordentlich feinen, weniger als 0,005 mm dicken Nadeln gebildet.

a) Kristalle aus Aceton:

Die Länge der Stäbchen variiert zwischen 0,1 und 2,5 mm, die durchschnittliche Länge beträgt 0,4 bis 0,8 mm, ihre Breite 0,02 bis 0,04 mm. Die Kristalle sind von gut ausgebildeten Seitenflächen begrenzt, die Endflächen sind jedoch meistens nicht vollkommen entwickelt und weisen unregelmäßige Formen auf. An diesen Kristallen kann man Risse in der Längsrichtung beobachten. Im polarisierten Licht erscheinen die Kristalle zitronengelb und zeigen einen deutlichen Pleochroismus; die Farbe variiert von intensiv zitronengelben bis zu blaßgelben Farbtönen. Für diese Kristalle ist auch die Pseudoabsorption bezeichnend, was auf außerordentlich große Doppelbrechung deutet. Die Kristalle aus Aceton gehören der monoklinen Syngonie an. Die Schwingungsrichtung β liegt

in der Längsrichtung, der Winkel $2V$ ist positiv und beträgt durchschnittlich 76°, ϱ ist größer als v. Die Achsenebene liegt quer zur Längsrichtung der Kristalle. Wegen großer Löslichkeit der Kristalle in Nitrobenzol, Monochlorbenzol, Monobrombenzol, Monojodbenzol und Monobromnaphthalin konnte nur der Brechungsindex β, der größer ist als 1,559 und kleiner als 1,600, annähernd bestimmt werden. Die Doppelbrechung der Kristalle ist außerordentlich groß. Sie zeigen blaue, grüne, rote und gelbe Interferenzfarbe III., IV. und V. Ordnung.

Bei den Kristallen, die dicker als 0,02 mm sind, konnten wegen starker eigener Farbe die Interferenzfarben nicht bestimmt werden.

b) Kristalle aus Chloroform-Äthanol-Gemisch (1 : 1):

Die Länge der stäbchenartigen Kristalle beträgt 0,06 bis 0,8 mm; der mittlere Wert 0,3 mm; die Breite ist 0,02 bis 0,2 mm, durchschnittlich 0,05 mm. Auch für diese Kristalle ist ein deutlicher Pleochroismus charakteristisch, die Farbe variiert von zitronengelben bis zu blaßgelben Farbtönen, teilweise erscheinen die Kristalle sogar farblos. Die Pseudoabsorption ist bei diesen Kristallen etwas schwächer als bei jenen aus Aceton. Auch hier kann man Risse, jedoch nur in der Querrichtung, beobachten. Die Schwingungsebene α liegt in der Längsrichtung, der Winkel $2V$ ist positiv, sein Mittelwert ist 81°, ϱ ist größer als v. Die Achsenebene liegt in der Längsrichtung der Kristalle. Wegen der schon erwähnten Löslichkeit der Secalonsäure in den zur Bestimmung der Brechungsindizes herangezogenen Flüssigkeiten konnte nur der kleinste Brechungsindex α, der zwischen 1,495 und 1,502 liegt, annähernd bestimmt werden. Die Doppelbrechung ist groß, die Interferenzfarben gehören einer niedrigeren Ordnung an, als dies bei den Kristallen aus Aceton der Fall ist.

c) Die Kristalle aus Chloroform sind hauptsächlich Nadeln, teilweise auch Stäbchen von der Länge 0,1 bis 2,0 mm (durchschnittlich 0,05 mm) und der Breite 0,005 bis 0,06 mm (durchschnittlich 0,02 mm). Die beiden Formen — Stäbchen und Nadeln — zeigen Risse in der Querrichtung, selten auch in der Längsrichtung. Auch für diese Kristalle sind der Pleochroismus und die Pseudoabsorption charakteristisch. Der kleinste Brechungsindex α liegt zwischen 1,495 und 1,502. Die Doppelbrechung bei den Kristallen aus Chloroform ist geringer als bei jenen aus Aceton, die meisten Kristalle zeigen Interferenzfarben III. Ordnung. Die Kristalle aus Chloroform und Chloroform-Äthanol-Gemisch gehören der rhombischen Syngonie an.

Dem Vorstand des Institutes für organische Chemie der Universität Ljubljana, Frau Prof. Dr. *M. Perpar*, sowie auch dem Vorstand des mineralogischen Iinstitutes der Universität Ljubljana, Herrn Professor

Dr. *J. Duhovnik*, die die Durchführung der ermöglichten, sei an dieser Stelle der beste Dank zum Ausdruck gebracht.

Zusammenfassung

Es wird ein modifiziertes Verfahren zur Isolierung der Secalonsäure aus Mutterkorn beschrieben. Die nach dieser Methode aus jugoslawischer Droge isolierte Secalonsäure wurde einer Untersuchung nach den Koflerschen Thermomikromethoden unterworfen. Die Substanz trat in kristalliner und amorpher Form auf; die Kristalle wurden kristalloptisch näher untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in einer Form wiedergegeben, die zur Erweiterung der Koflerschen Identifizierungstabelle dienen kann.

Die Isolierung reiner Secalonsäure wurde durch das Auftreten einer stickstoffhaltigen, nur mühsam abzutrennenden Substanz erschwert.

Summary

A modified procedure is described for the isolation of secalonic acid from ergot. The secalonic acid isolated from Jugoslavian drug by this method was subjected to an investigation according to the Kofler thermomicro methods. The material occurred in crystalline and amorphous form; the crystals were studied in more detail from the crystal optical standpoint. The results of this study are reproduced in a form which can serve for the extension of the Kofler identification table.

The isolation of pure secalonic acid was made more difficult by the presence of a nitrogenous material that could be removed only with difficulty.

Résumé

Description d'une technique modifiée pour l'isolement de l'acide secalonique de l'ergot de seigle. L'acide secalonique, isolé à l'aide de cette méthode de drogues yougoslaves, a été soumis à une recherche effectuée à l'aide des thermomicrométhodes de *Kofler*. La substance peut se présenter sous forme cristalline ou amorphe; les cristaux ont été soumis à une étude d'optique cristalline. Les résultats de ces recherches sont présentés sous une forme qui permet de les ajouter en complément au tableau d'identification de *Kofler*.

L'isolement de l'acide secalonique pur a été rendu difficile par l'apparition d'une substance azotée difficile à séparer.

Literatur

[1] *G. Barger*, Ergot and Ergotism. London 1931. S. 140.

[2] *W. Bergmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1486, 1489 (1932).

[3] *G. Dragendorff* und *V. Podwyssotzky*, Arch. exp. Path. Pharm. **6**, 153 (1877).

[4] *A. Freeborn*, Pharm. J. (4), **34**, 568 (1912).

[5] *C. Jacoby*, Arch. exp. Path. Pharm. **39**, 85 (1897).

[6] *F. Kraft*, Arch. Pharmaz. **244**, 336 (1906).

[7] *A. Stoll*, *J. Renz* und *A. Brack*, Helv. Chim. Acta **35**, 2022 (1952).

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

A propos de la poussée de l'air dans le four à cloche de la thermobalance de Chévenard

Par

Clément Duval

Avec 4 figures

(Reçu le 18 février 1958)

On sait que pour éviter les courants de convection, *Rigollet*[1] a eu l'idée, au laboratoire de *Marcel Guichard*, d'utiliser un four renversé pour équiper sa thermobalance. Cette disposition devait être reprise dix ans plus tard par *Chévenard*, *Waché* et *de la Tullaye*[2] dans le modèle de thermobalance photographique construite aux aciéries d'Imphy.

Nous avons effectué avec trois de ces appareils, des courbes de pyrolyse très nombreuses, relatives surtout aux précipités de la chimie analytique[3]. Dans nos premiers essais remontant à 1946, nous avons toujours observé une droite parfaitement horizontale (autrement dit, venant recouvrir sa position initiale après un tour de cylindre) en chauffant jusqu'à 1050° un corps ne devant ni perdre, ni gagner de poids dans cet intervalle, comme un creuset de platine ou d'or. C'est en nous basant sur ce fait et sur ce réglage tout à fait sûr, que nous avons mis au point la gravimétrie automatique[4]. D'ailleurs, nous avons observé qu'un certain nombre de corps oxydants (nitrates, chlorates, bromates, iodates, chromates, arséniates, stannates) qui sont susceptibles de libérer de l'oxygène à une température convenable, commencent d'abord par en gagner à partir de l'atmosphère, de sorte que la courbe enregistrée s'élève avec la température jusqu'au moment de la destruction, comme s'il se formait un peroxyde instable ou un persel susceptible de déclencher une réaction en chaine[5].

Dans le même ordre d'idées, nous avons mis en évidence l'oxydation de la mousse de platine entre 538 et 742°[6], tandis que dans le cas de l'or, nous avons montré avec *Fauconnier* et *Champ*, que lorsque le métal divisé est obtenu avec la citarine, le thiophénol, l'hydroquinone, etc., il ne se produit aucune oxydation. Au contraire, si cette précipitation est

obtenue avec le pyrogallol, l'amidol, la diméthylglyoxime, etc., le gain de poids peut atteindre 4 mg sur 200 mg vers 980°[7].

Depuis cette époque, divers auteurs ont publié des courbes qui sont en désaccord avec les nôtres, toutes conditions de vitesse et de chauffage étant respectées et ces auteurs trouvent notamment des gains de poids sur des échantillons qui nous accusent une valeur constante. Frappés de ces désaccords, les chercheurs de la General Electric Company (Sche-

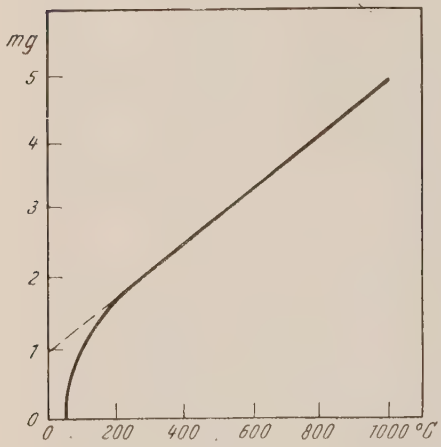


Fig. 1

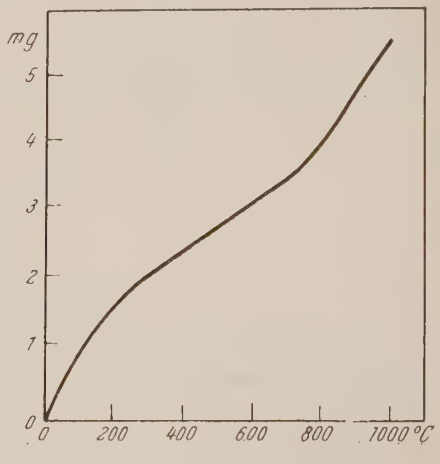


Fig. 2

nectady, N. Y.), *Simons*, *Newkirk* et *Aliferis*[8], ont déterminé, en chauffant des objets de molybdène, de platine, de porcelaine, etc., une courbe de correction et ils estiment que la poussée de l'air chaud (Fig. 1), jusqu'à 1037°, peut occasionner une montée de la courbe (une droite au-dessus de 200°) correspondant à 5 mg sur 200 mg. D'autre part, *Mielenz*, *Schieltz* et *King*[9] ont réalisé (Fig. 2) une courbe de correction présentant plutôt une forme en S avec concavité entre 700 et 800°, le gain de poids apparent étant encore de l'ordre de 5 mg sur des échantillons de 1,5 g jusqu'à 1000°. Ayant assisté à une partie de ces essais, nous avons voulu, à notre retour en France, avoir une explication d'ordre empirique ou d'ordre scientifique, des différences observées. Ce sont ces réflexions et les remèdes apportés aux enregistrements que nous voulons communiquer à ce colloque.

Il nous est apparu tout de suite que les écarts relevés en chauffant un corps ayant un poids constant étaient dus à la construction du bouchon métallique fermant le four à la partie supérieure. Ce bouchon porte normalement un trou pour loger la gaine de silice du couple et deux évents de 2 mm de diamètre habituellement obstrués. Dans les modèles de thermobalance initiaux, le bouchon portait des trous de différents

diamètres (ayant servi pour les expériences préliminaires) que l'on pouvait escamoter à volonté. De plus, ces bouchons s'encastraient beaucoup moins jointivement dans le collier supérieur du four que dans les modèles plus récents de thermobalances.

Nous avons alors muni nos appareils de bouchons métalliques portant un trou central et six trous plus petits disposés symétriquement et pouvant être obstrués à volonté (Fig. 3). D'après le nombre de trous débouchés, on peut réaliser avec le même corps chauffé, suivant la même loi, soit une droite qui s'élève (cas où tous les trous sont bouchés ou débouchés d'une façon dissymétrique), soit une droite horizontale, autrement dit revenant passer au point de départ après un tour de

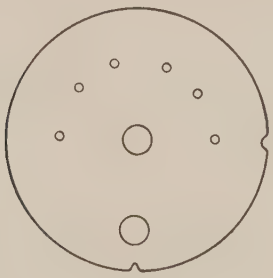


Fig. 3

Fig. 4

cylindre (et ceci quel que soit le point de départ de ce cylindre), soit une droite descendante. C'est donc tout à fait par hasard que nos propres appareils avaient été munis d'un bouchon adéquat.

Nous avons songé ensuite à munir le trou central d'un système d'obturation progressif, analogue à celui du diaphragme iris des appareils photographiques mais cela complique beaucoup. Nous avons trouvé plus simple de munir le trou central de couronnes d'épaisseurs diverses pouvant s'adapter à la manière des ronds d'un poêle ou d'un bain-marie (Fig. 4). Nous conseillons d'utiliser des creusets ayant toujours la même forme et en particulier les mêmes diamètres supérieurs et inférieurs et de choisir, avant toute opération, celle des couronnes qui donnera pour le creuset chauffé (silice, nickel, or, platine, porcelaine, aluminite, etc.) une droite horizontale.

Le résultat pratique de cette étude nous montre d'abord qu'une thermobalance neuve doit être munie d'un orifice supérieur de diamètre convenable à déterminer par tâtonnement; ensuite, pour rendre inoffensifs les courants de convection et pour éviter toute correction de poussée, il est nécessaire que le four, ouvert à sa base, soit le siège d'un appel d'air froid par le sommet. Cela explique maintenant pourquoi les thermobalances faites avec des balances analytiques ordinaires où l'un des

plateaux est remplacé par une tige métallique *plongeant* dans un four électrique vertical situé au-dessous du plancher de la balance, peuvent fonctionner correctement si ce four n'est pas fermé à sa base mais muni d'un orifice de diamètre plus grand que celui du bord supérieur. Effectivement, de telles thermobalances, le plus souvent installées avec les moyens du laboratoire, sont en oeuvre dans divers pays.

Résumé

L'auteur indique le moyen de compenser la poussée due à l'air chaud et, par suite, la montée d'un creuset vide dans le four de la thermobalance de *Chévenard*. Le bouchon de celui-ci doit être muni de trous judicieusement disposés.

Zusammenfassung

Zur Kompensation des Auftriebes der warmen Luft in dem Ofen der Thermowaage von *Chévenard* und des dadurch bedingten Aufsteigens des leeren Tiegels werden in dem Verschlußstopfen des Ofens nach Angaben des Autors zweckmäßig verteilte Löcher angebracht.

Summary

The author indicates the means of compensating for the thrust due to heated air and consequently the mounting of an empty crucible in the furnace of the Chevenard thermobalance. The plug of the latter should be provided with openings judiciously placed.

Bibliographie

[1] *C. Rigollet*, Diplôme d'Etudes Supérieures. Paris 1934.

[2] *P. Chévenard*, *X. Waché* et *R. de la Tullaye*, Bull. soc. chim. France **10**, 41 (1944).

[3] *C. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. Amsterdam: Elsevier. 1953.

[4] *C. Duval*, C. r. acad. sci., Paris **224**, 1824 (1947).

[5] *C. Duval*, Analyt. Chemistry **23**, 1271 (1951).

[6] *T. Duval* et *C. Duval*, Analyt. Chim. Acta **2**, 103 (1948).

[7] *C. Duval*, *P. Fauconnier* et *P. Champ*, Analyt. Chim. Acta **5**, 277 (1951).

[8] *E. L. Simons*, *A. E. Newkirk* et *I. Aliferis*, Report N° 56 RL 1522, May 1956.

[9] *R. C. Mielenz*, *N. C. Schieltz* et *M. E. King*, Publication 327 of the National Academy of Science. National Research Council. Washington D. C. 285 (1954).

Laboratory of Organic Chemistry, University of Groningen, The Netherlands

A New Type of Combustion Tube for Carbon-Hydrogen Determination by the "Rapid Combustion Method"

By

W. M. Hazenberg

With 2 Figures

(Received March 20, 1958)

In the last decennium the quantitative determination of carbon and hydrogen has been subjected to important improvements. In particular, Pregl's classical method is being replaced by the so called "rapid combustion method", which has been developed mainly by British chemists[1–7]. The principal advantages of this method are: simplicity, unfilled tube, continuous excess of oxygen, apparatus usable at any time, and absorption of nitrogen oxides outside the tube using manganese dioxide instead of lead dioxide.

The only drawback does not concern the analysis itself, but lies in the rather difficult construction of the apparatus. The design of the combustion tube (vertical combustion) and of the furnace make the method less acceptable for small laboratories.

Working under the published conditions[7] and using also the experience of other chemists[8,9], I have devised a tube in which the classical horizontal combustion is maintained. In this way the conventional furnaces may be used. Owing to the special design the combustion zone is twice as long as before, although the apparatus has the normal length. This design also prevents the escape of carbon particles.

Halogen and sulphur are absorbed by "electrolytic" silver wool and nitrogen oxides by manganese dioxide in an absorption tube which differs somewhat from the tube normally used.

Combustion Tube

Ingram[2] proved that the heated zone of the tube must have a considerable length in order to make the method suitable for the analysis of all kinds of organic compounds containing carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, halogen and sulphur. Phosphoric compounds are covered

with tungsten oxide[11] and for metal compounds special precautions should be taken[12]. In order to make the apparatus as compact as possible, *Ingram* constructed a vertical combustion tube, the vertical part being provided with baffles, serving to mix the combustion gases properly.

The same effect may easily be obtained, however, by using a horizontal tube as indicated in Fig. 1.

It has a diameter of 11 mm inside and 13.5 mm outside. The small tube *a*, fused to the combustion tube, has a length of 120 mm and a diameter of 4 mm inside and 5.5 mm outside. The small tube *a* is surrounded by a tube *b*, closed at one end, also 120 mm long and with an

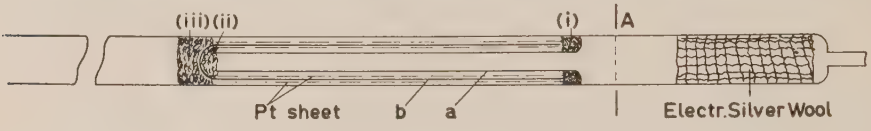


Fig. 1

inside diameter of 7 mm and 9 mm outside. This tube *b* is loosely covered outside and inside by platinum sheet of 0.01 mm. Thus the path length of the combustion gases is three times the length of the heated zone.

In order to prevent the entrainment of carbon particles by the rapid oxygen stream of 50 ml per minute, three plugs of quartz wool are placed in the tube: (i, ii, iii). These have a similar effect as the "Bremspfropf" in Pregl's method. We have never observed carbon particles in the water absorption tube, not even with compounds burning explosively.

Slight explosions do not interfere with the results, thus proving that the tube always contains sufficient oxygen to assure complete combustion.

Absorption of Halogen and Sulphur

Halogen and sulphur are absorbed by "electrolytic" silver wool[13] placed in the last part of the combustion tube. In order to prevent condensation of water, the silver wool is placed as near to the narrow tube between the combustion and absorption tubes as possible.

Electrolytic silver has been recommended for the carbon-hydrogen analysis by *W. MacNevin*[10]. *Tetsuo Mitsui*[14] uses it for the halogen determination, where it is 50 times as effective as silver gauze. We have found the same for the carbon-hydrogen analysis.

For renewal of the silver wool, the tube must be cut at a point 1–1.5 cm behind the fusion place (at *A*) and after exchanging the silver wool the two pieces are fused together. This must be done very carefully in order to prevent fusion of the silver. Any glassblower can do it easily. Because of the high temperatures we did not use a connection with interchangeable ground joints.

The part of the tube filled with silver wool is heated at about 475° with a small electric furnace. According to *Tetsuo Mitsui*[14] this is the most favorable temperature.

Absorption of Nitrogen Oxides

For the absorption of nitrogen oxides outside the combustion tube we have tried the following dry absorbers: diphenylamine on aluminium oxide[15]; hydroxylamine phosphate[16]; ammonium sulphamate[17]; manganese dioxide[3,8,9,18].

Of all these "external absorbers" manganese dioxide is by far the most effective.

In order to keep the apparatus as compact as possible (and using open Pregl tubes for the absorption of water and of carbon dioxide) we modified the absorption tube for nitrogen oxides slightly as shown in Fig. 2.

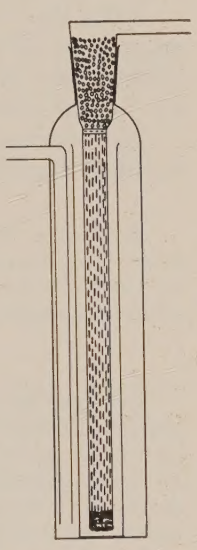


Fig. 2

The absorption takes place at room temperature, between the absorption tubes for water and carbon dioxide. At 620° nitrogen dioxide dissociates completely into oxygen and nitrogen monoxide; the recombination to nitrogen dioxide, however, proceeds rather slowly at ordinary temperature. Therefore a long path is necessary for the gas mixture before it reaches the NO_2 absorption tube, since otherwise nitrogen monoxide might be absorbed in the alkaline mixture intended for the absorption of carbon dioxide and the value for carbon dioxide would be too high.

Absorption System for Water and Carbon Dioxide

This consists of three Pregl tubes with capillary bores of 0.3 ± 0.01 mm. The usual absorption tubes have capillaries of only 0.25 mm, which present too high resistance to the fast oxygen stream.

The absorption tube for water is filled with Anhydrone, that for carbon dioxide in the first half with Ascarite or Caroxyte and in the second half with Anhydrone; quartz wool keeps the materials in place. The third absorption tube is filled in the same way as that for carbon dioxide, but the weight is kept somewhat smaller because it serves as a tare.

Flaschenträger absorption tubes proved to be less practical because the small stoppers sometimes work loose during analysis. These tubes may be used for semi-micro analyses, however, if their size is increased proportionately. The new construction here described may also be used for semi-micro analyses.

To ensure gradual combustion it is advisable to place the platinum boat in a quartz tube closed at one end as recommended by *Kirsten*[19].

A similar type of combustion tube is used for the determination of the halogens according to the method developed by *Kirsten*[20].

Summary

Using the "empty tube" technique based on earlier work of *Ingram*, a new type of combustion tube has been designed. The horizontal combustion tube is maintained. Halogen and sulphur oxides are absorbed by "electrolytic" silver wool.

The nitrogen oxides are absorbed by manganese dioxide in a slightly modified absorber.

Zusammenfassung

Ein neues, horizontales Verbrennungsrohr für die Methode mit „leerem Rohr" nach *Ingram* wird vorgeschlagen. Schwefeloxyde und Halogene werden an „elektrolytischer" Silberwolle absorbiert. Der mit Mangandioxyd gefüllte Absorptionsapparat für Stickstoffoxyde wurde etwas abgeändert.

Résumé

Utilisant la technique du « tube vide » d'après le travail antérieur de *Ingram*, l'auteur à mis au point un nouveau type de tube à combustion. Le tube à combustion horizontal est conservé. Les halogènes et les oxydes du soufre sont absorbés par de la laine d'argent « électrolytique ». Les oxydes de l'azote sont absorbés par du bioxyde de manganèse dans un absorbeur légèrement modifiée.

References

[1] *R. Belcher* and *C. E. Spooner*, J. Chem. Soc. London **1943**, 313.

[2] *G. Ingram*, Analyst **73**, 541 (1948).

[3] *R. Belcher* and *G. Ingram*, Analyt. Chim. Acta **4**, 118 (1950).

[4] *R. Belcher* and *G. Ingram*, Analyt. Chim. Acta **4**, 401 (1950).

[5] *G. Ingram*, Mikrochem. **36/37**, 690 (1951).

[6] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1953**, 71.

[7] *G. Ingram*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 877.

[8] *R. Lévy*, Bull. soc. chim. France **1952**, 728.

[9] *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **25**, 74 (1953).

[10] *W. MacNevin*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 341 (1938).

[11] *R. Belcher, J. E. Fildes* and *A. J. Nutten*, Analyt. Chim. Acta **13**, 431 (1955).

[12] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 6. Aufl., neubearbeitet von *H. Roth*. Wien: Springer-Verlag. 1949.

[13] *T. W. Richards*, J. Amer. Chem. Soc. **27**, 473 (1905).

[14] *Tetsuo Mitsui*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1603.

[15] *E. Abramson*, Bull. soc. chim. France **1954**, 367.

[16] *C. K. Cross* and *G. F. Wright*, Analyt. Chemistry **26**, 886 (1954).

[17] *A. S. Hussy, J. H. Sorensen* and *D. D. Deford*, Analyt. Chemistry **27**, 280 (1955).

[18] *F. E. Charlton*, Analyst **81**, 582 (1956).

[19] *W. Kirsten*, Analyt. Chemistry **25**, 83 (1953).

[20] *W. Kirsten* and *I. Alperowicz*, Mikrochem. **39**, 234 (1952).

Department of Food Technology, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.

Filtration Attachment for Pipets*

(Short Communication)

By

Huo-Ping Pan

With 1 Figure

(Received March 26, 1958)

A filtration attachment for a volumetric-transfer pipet has been devised in order to filter a liquid in connection with a volumetric transfer. The attachment permits removing a clear liquid from a suspension and to "squeeze" a liquid out from its absorbent by pressing the absorbent.

The attachment (Fig. 1) is made of a 2-cm length of 9-mm O. D. Pyrex glass tubing. The tubing is constricted at the middle by three indentations. The open end of the top compartment is slightly constricted, and into this compartment a $^1/_8$" Tygon vinyl plastic tube of 6-mm length is inserted. The open end of the lower compartment is constricted to a larger degree. This second compartment serves as a holder of the filter mat, such as glass wool, dewaxed cotton, or filter paper pulp.

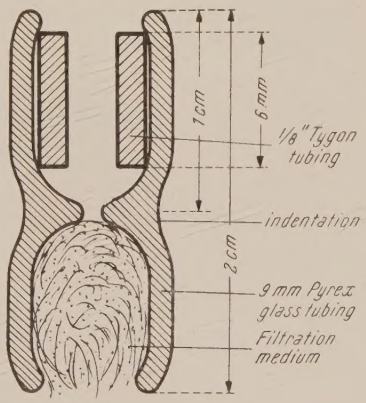


Fig. 1. Cross section of filter attachment to pipets

The tip of the pipet is pushed into the upper compartment so that the Tygon tubing produces an air-tight seal. When the pipet has been filled, the attachment is removed from the tip before discharging

* Contribution No. 333 from the Department of Food Technology, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA.

the contents of the pipet. The slight constriction at the top of the upper compartment holds the Tygon tubing in position during the process of detaching.

The attachment can be easily cleaned after use. It is useful in an organic laboratory for the removal of solutions in which precipitation has occured; in a mining laboratory, for the removal of liquid in which minerals are suspended; in a bacteriological laboratory, in pipetting liquid from samples which contains suspended solids for subsequent plating; in a textile laboratory, for pipetting dye solutions in which textile fibers are suspended; and also in pulp and paper laboratories, for fluidity tests.

Buchbesprechung

W. Schulze: **Molekülbau.** Theoretische Grundlagen und Methoden der Strukturermittlung. (Sammlung Göschen Bd. 786.) Mit 43 Fig. 123 S. Berlin: W. de Gruyter & Co. 1958. DM 2,40.

Es ist bewundernswert, welche Fülle an Material hier in den 123 Seiten eines kleinen Göschenbändchens enthalten sind. Jeder Student, der diese in klarer und leicht faßlicher Weise geschriebene Darstellung durcharbeitet, wird einen bleibenden Gewinn für seine Kenntnisse auf dem Gebiet des Molekülbaues erzielen. *J. W. Breitenbach*-Wien

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52